

Method of forming interconnect film

Patent Number: US6451682
 Publication date: 2002-09-17
 Inventor(s): FUJIKAWA TAKAO (JP); KONDOU TOMOYASU (JP); SUZUKI KOHEI (JP); TAGUCHI YOJI (JP); KADOGUCHI MAKOTO (JP); MIZUSAWA YASUSHI (JP)
 Applicant(s): ULVAC INC (JP)
 Requested Patent: DE19952273
 Application Number: US19990429109 19991028
 Priority Number (s): JP19980312443 19981102; JP19990063921 19990310
 IPC Classification: H01L21/4763
 EC Classification: H01L21/768C3; H01L21/768C4E
 Equivalents: JP2000200789, KR2000035140, TW432533

Abstract

This invention provides a filming method for covering the surface of the insulating film of a semiconductor substrate with a copper interconnect film free from pores. The surface of the insulating film 2 of a semiconductor substrate 1 is filmed with a copper or copper alloy 3 by any one of plating, CVD and PVD, and the whole body is then heated under a high-pressure gas atmosphere to cover the surface with an interconnect film 4 free from pores.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] 1. Field of the Invention

[0004] This invention relates to the formation of an interconnect film in the manufacturing process of a semiconductor represented by ultra large scale integrated circuit (ULSI) and, particularly, a method for filling the hole of a connecting part or an interconnect groove with an interconnect film material and providing satisfactory adhesion by forming a copper or copper alloy interconnect material film by any one of plating, chemical vapor deposition (CVD), and physical vapor deposition (PVD), and further treating it under a high-pressure, high-temperature gas atmosphere.

[0005] 2. Description of the Prior Art

[0006] Japanese Patent No. 2660040 (registered: Jun. 6, 1997) discloses "a vacuum filming method which comprises steps of forming a metal thin film on a substrate having a recessed part by a vacuum thin film forming method such as sputtering, CVD, vacuum evaporation or the like; heating the whole metal thin film formed on the substrate to fluidize it; and pressurizing the metal of the fluidized metal thin film by a gas to fill the recessed part with the metal of the metal thin film in such a manner that no cavity is produced within the recessed part" (Prior Art 1).

[0007] Japanese Patent Application Laid-Open No. 7-193063 discloses "a method for processing an article having a surface, the surface having at least one recessed part within the surface, which comprises forming a layer on at least a part of the surface so that the layer is extended above the recessed part, and exposing the article and the layer to a high pressure and high temperature sufficient to deform a part of the layer so as to fill the recessed part" (Prior Art 2).

[0008] It is described in this known data that the article consists of a semiconductor wafer, the recessed part consists of a hole, groove or via formed on the semiconductor wafer, and the layer consists of a metal such as aluminum. It is also disclosed that a gas is usable for pressurization at a temperature of 350-650[deg.] C. and a pressure of 3,000 psi or more when the layer is aluminum, and it is necessary to set the thickness of the layer formed on the hole or groove equal to at least the width of the hole. Further, it is also described that the semiconductor itself, even if a plurality of layers having different characteristics are included therein, can be manufactured as the result of a manufacturing process including a plurality of steps in order to form it.

[0009] As the method for filling the cavity formed in the hole or groove mainly in order to improve the conductivity of the semiconductor interconnect film, it is shown in these prior arts that the crush or inflow by a high pressure at a high temperature is effective. However, the Al interconnect films shown in these known data have reached the limit in respect to EM resistance (Electron Migration) and reduction in electric resistance which are required as the connecting material according to the future fining of ULSI. Although expectations are recently placed on Cu which is regarded to be superior to Al in these respects, the equal result can not be obtained even if the above prior arts 1 and 2 are applied

thereto in the same manner, since the filming condition and the texture of the film after deposition are largely differed from those of Al.

[0010] As a result of experimental examinations on the application of these prior arts mainly to a copper interconnect film, the prevent inventors found that there were further several problems in the application to industrial production.

[0011] The first problem is that a filming material must be laid in the state where it perfectly covers the hole or groove at the time of film deposition in order to form a texture having no pore in the hole or groove part by high pressure filling treatment. Although sputtering is conventionally used for the formation of an Al or Al-Cu alloy interconnect film, it is hardly used for the copper interconnect film because of the difficulty of line formation by etching process which is the after process. Attention is given to wet plating (electroplating or electroless plating) for the copper interconnect film.

The wet plating has a problem of the necessity of new construction of a plating equipment and another factory, while the sputtering is suitable to reduce the equipment cost since most ULSI makers already hold the equipment therefor.

[0012] The present inventors proposed a method for providing a sound interconnect structure by forming a copper interconnect film by this sputtering method, and extinguishing pores formed under it by a treatment under high-pressure gas atmosphere (Japanese Patent Application Nos. 10-63439, 10-91651, and 10-113649), but it is the actual state that this method has the following subjects.

[0013] Namely, since the texture or property of the formed film is largely changed depending on how to set the film deposition condition in the sputtering, the setting of the film deposition condition is extremely important, and the temperature of a film deposition also has a great influence on the properties of the formed film. The condition of sputtering for efficiently blocking the hole or groove is that a substrate is heated to 300[deg.] C. or higher. In this case, however, a phenomenon of growing the crystal grain size up to about several microns occurs although the opening part of the hole or groove is filled.

[0014] When the hole diameter is small as 0.25 [μ m] or less in a thus-formed copper interconnect film (purity: 99.99% or more), the state as a monocrystal is put on the hole part is formed. A pressure filling by plastic deformation phenomenon is necessary to extinguish the pores of the copper or copper alloy material in this state, which brings about a problem of the necessity of a pressure of 100 MPa or more even at a temperature of 450[deg.] C. One of the causes thereof is that the crystal structure of the copper film consists large copper crystal grains and has strong orientation (111) to the substrate surface.

[0015] The pressurizing treatment at such a high temperature is a significant subject in respect to the combination of the lower electric resistance and an insulating film having a low dielectric constant for the higher treatment speed of a semiconductor device in the future. Namely, as the low dielectric constant insulating film material, a heat resisting resin material has been regarded as a promising candidate, and its development has been progressed. However, its heat resisting temperature is only about 400[deg.] C., and the temperature in the pressurizing treatment is set to 400[deg.] C. or lower and, preferably, 380[deg.] C. or lower.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0016] This invention thus has an object to provide a method of forming an interconnect film in which pores of a copper or copper alloy interconnect film formed by use of any one of plating, CVD, and PVD can be extinguished with the lowest pressure possible.

[0017] This invention provides a method of forming an interconnect film by covering the surface of the insulating film of a substrate having the insulating film having a hole or groove formed thereon with a copper or copper alloy metallic material, thereby filling the hole or groove inner part with the metal material, and the following technical means are adapted.

[0018] Namely, a method of forming an interconnect film of this invention according to the first invention comprises precipitating a metallic material of copper or copper alloy consisting of crystal grains in the hole or groove inner part and on the surface of a barrier layer on an insulating film or a seed layer formed on the barrier layer by means of plating or CVD, and then heating the whole body under a high-pressure gas atmosphere to progress the crystal grain growth of the crystal grains in the metallic material while suppressing generation of pores, thereby covering the whole surface of the substrate and the hole or groove inner part with the metallic material film substantially free from pores.

[0019] A method of forming an interconnect film of this invention according to the second invention comprises precipitating a metallic material of copper or copper alloy consisting of crystal grains in the hole or groove inner part and on the surface of a barrier layer on an insulating film or a seed layer formed on the barrier layer by means of PVD, and then heating the whole body including the substrate under a high-pressure gas atmosphere to progress the crystal grain growth of the crystal grains in the metallic material while suppressing generation of pores, thereby covering the whole surface of the substrate and the hole or groove inner part with the metallic material film substantially free from pores.

[0020] A method of forming an interconnect film of this invention according to the third invention comprises forming a barrier layer on the insulating film by means of CVD or PVD, exposing the resulting substrate to a high-temperature, high-pressure gas atmosphere to closely fit the barrier layer to the insulating film, precipitating the metallic material of copper or copper alloy consisting of crystal grains in the hole or groove inner part and on the surface of the barrier layer on the insulating film or a seed layer formed on the barrier layer, and then heating the whole body under a high-pressure gas atmosphere to progress the crystal grain growth of the crystal grains in the metallic material while suppressing generation of pores, thereby covering the whole surface of the substrate and the hole or groove inner part with the metallic material film substantially free from pores.

[0021] A method of forming an interconnect film of this invention according to the fourth invention comprises forming a barrier layer on the insulating film by means of CVD or PVD, exposing the substrate to a high-temperature, high-pressure gas atmosphere to closely fit the barrier layer to the insulating film, precipitating the metallic material of copper or copper alloy consisting of crystal grains in the hole or groove inner part and on the surface of the barrier layer on the insulating film or a seed layer formed on the barrier layer by any one of plating, CVD and PVD, and then

heating the whole body under a high-pressure gas atmosphere after adding hydrogen to the metallic material film to progress the crystal grain growth of the crystal grains in the metallic material while suppressing generation of pores, thereby covering the whole surface of the substrate and the hole or groove inner part with the metallic material film substantially free from pores.

[0022] The "substrate" referred herein means a Si substrate (semiconductor substrate), the "plating" means wet plating, and the "seed layer" means a copper seed layer.

[0023] In this invention, it is advantageous to precipitate the crystal grains of the metallic material on the seed layer surface by means of electroplating after forming the seed layer on the barrier layer by means of CVD or sputtering.

[0024] Namely, since a SiO₂ insulating film layer is formed on the Si substrate, the electroplating can not be applied thereto as it is. Therefore, a bed film (seed layer) is necessary, and the same material is naturally used therefor. For the formation of this seed layer, electroless plating may be adapted, but CVD and sputtering are recommended from the viewpoint of contamination prevention and film thickness controllability.

[0025] In the structures of this invention, the metallic material desirably consists of fine crystal grains having average crystal grain sizes of 0.1 [μ m] or less.

[0026] By setting the crystal grain size to 0.1 [μ m] or less, revelation of superplastic phenomenon becomes remarkable, and the non-poring at the lower pressure and the lower temperature can be attained.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0027] FIGS. 1a, 1b and 1c show typical views of the prior application technique, wherein FIG. 1a shows a texture by sputtering filming, and FIGS. 1b and 1c show textures by a filling treatment under a high-temperature, high-pressure gas atmosphere.

[0028] FIGS. 2a, 2b and 2c show typical views of textures according to this invention and a comparative example, wherein FIG. 2a shows a texture by filming by any one of CVD, plating and PVD, FIG. 2b shows a texture according to the comparative example (filling by atmospheric pressure thermal treatment), and FIG. 2c shows a texture according to this invention.

[0029] FIGS. 3a, 3b and 3c show typical views of textures according to this invention and a comparative example, wherein FIG. 3a shows a texture by filming by any one of CVD, plating and PVD, FIG. 3b shows a texture according to the comparative example, and FIG. 3c shows a texture according to this invention.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0030] The structure and effect of this invention will be described in comparison with the filming means related to the earlier invention (Japanese Patent Application No. 10-63439) and comparative examples with reference to the drawings.

[0031] The present inventors performed experiments on the filling treatment in high-temperature, high-pressure gas atmosphere of a copper interconnect film formed by sputtering (Japanese Patent Application No. 10-63439), and obtained the following knowledge.

[0032] The state of a pure copper film formed by such a method shows a texture as shown in FIG. 1a. In FIG. 1a, denoted at 1 is a semiconductor substrate shown by a Si wafer, 2 is an oxidized insulating film having a hole or groove 2A formed thereon (SiO₂ insulating film), 3 is an interconnect film consisting of Cu crystal grains, which is formed by sputtering and consists of rather large crystal grains as is apparent from FIG. 1a. When a film having such a texture is subjected to a filling treatment under a high-temperature, high-pressure gas atmosphere of 450[deg.] C., 100 MPa or more from the above limitation in temperature, an interconnect film 4 in which the filling treatment to a hole 2A was performed in the states as shown in FIG. 1b and 1c was formed. When the pressure is raised as 200 MPa, a texture including twins 4A as shown in FIG. 1c is observed in various places according to the stress release in a pressure reducing process after the filling by plastic flow. Since a so-called grain boundary is not generated within a contact hole in any case, the copper interconnect film 4 has an extremely low electric resistance.

[0033] Although it is extremely preferred to fill the inner part of the hole 2A with the monocrystal in this way from the viewpoint of the lower electric resistance, the pressure filling treatment under high-temperature, high-pressure gas atmosphere requires a pressure of 100 MPa or more at a low temperature of 450[deg.] C. or lower, and a pressure of 150 MPa or more when the diameter of the hole 2A is small as 0.13 [μ m]. The requirement of the high pressure brings about an important problem in the application to production process in that the device used for the pressure filling treatment is extremely large-scaled.

[0034] The present inventors examined the filling by diffusion reflow of an opened groove with the interconnect film material simultaneously with the means for reducing the pressure in the pressure filling treatment. At a result, it was found that it is one of the solving means to utilize a filming technique capable of precipitating the finest crystal grains possible or a so-called superplastic deformation phenomenon by fining of crystal grains, and to enlarge the crystal grains while suppressing generation of pores which is apt to occur at the time of crystal grain growth in heating by a high-pressure gas pressure, consequently forming a film of a texture consisting of large crystal grains. Further, it was found that it is necessary for this that the texture of the copper interconnect film after formation consists of not large crystal grains as in FIG. 1a but the finest ones possible, and it is advantageous to hold the temperature of the semiconductor substrate low in the filming by PVD and reduce the input power in sputtering. On the basis of our knowledge, CVD, plating and PVD were examined as filming means.

[0035] FIG. 2 show typical views of textures by filming by CVD or wet plating and PVD, wherein denoted at 2B is a barrier layer in the hole or groove 2A and on an insulating film 2, and common reference marks are employed for others common to FIG. 1.

[0036] FIG. 2 typically shows a comparative example [FIG. 2b] showing a copper interconnect film texture 4 obtained by heating a polycrystal copper film 3 having such fine crystal grains as shown in FIG. 2a under atmospheric pressure

(or vacuum), and this invention [FIG. 2c] which shows the copper interconnect texture 4 obtained by heating under a high-pressure gas atmosphere. The finer pores are interposed between fine copper crystal grains of FIG. 2a. The copper crystal grains are developed when heated under atmospheric pressure or vacuum, and some of the above-mentioned pores are aggregated at this time to form a large pore 5. When the barrier film material is highly affinitive with copper, the pore 5 formed by aggregation is apt to generate in the central part of the hole or groove or the part near the inlet of the hole. When the affinity of the barrier film material with copper is poor, on the other hand, the pores are aggregated in the bottom part of the hole or groove to form a large cavity because only the copper crystal grains are mutually collected.

[0037] In FIG. 2, the diameter or width of the actual hole or groove 2A is 0.5 [μ m] or less and, recently, in the order of 0.2 [μ m] or less. Thus, the crystal grain size such that the effect of crystal grain growth is exhibited as described above is within the area of 0.1 [μ m] or less as is apparent from the illustration in FIGS. 1 and 2. The crystal grain size of 0.1 [μ m] is the grain size where the crystal grains further smaller than it are grown by annealing when allowed to stand at room temperature after plating in the filming by plating, and stopped to grow. This is another condition for the application of this invention.

[0038] A film consisting of crystal grains of this degree can be formed also by means of PVD when the temperature of the substrate 1 is kept at about room temperature. However, since the substrate temperature is raised by the heat generated in PVD, the dimension tends to be increased as the treatment time of PVD is extended, or in the grains adhered later. To prevent this, it is also recommended to cool the substrate in the filming. In contrast to this, it is general to control the substrate temperature in CVD. In plating, the temperature in filming is room temperature or several 10[deg.] C. or lower at the highest, which is suitable to provide a film consisting of extremely small crystal grains.

[0039] In the above illustration in reference to FIG. 2, it is particularly effective to fill the hole with the copper interconnect film by pressure filling by utilizing also the superplastic phenomenon. In this case, it is necessary to lay the open parts of the hole or groove in the perfectly blocked state by the interconnect film material. By forming such a state, the upper copper interconnect film material is plastically deformed in the form of simple extrusion phenomenon, and extruded into the hole or groove to fill the cavity parts.

[0040] Since the extrusion deformation at the lower pressure or the lower temperature can be performed by the revelation of the superplastic phenomenon as the crystal grains of the copper interconnect film material are finer, the crystal grains are desirably fine. In case of plating, the crystal grains can be easily made fine by increasing the precipitating speed since the plating is performed at about room temperature, and a film having an average crystal grain size of 5-50 nm can be also formed. However, it is not advisable to perform the precipitation at an extremely high speed since the entwining phenomenon of electrolyte is caused when the precipitating speed is too high. The thus-entwined electrolyte is expanded, in general plating, in the form as it foams in the thermal treatment under vacuum or atmospheric pressure(350-400[deg.] C.) after filming to generate spherical bubbles in the interconnect film, causing the pores as in FIG. 2b showing the comparative example. Since the thermal treatment is performed under a high pressure in this invention, a part of the entwined electrolyte can be dispersed without generating bubbles [FIG. 2c].

[0041] According to CVD, further, the finer grains relatively uniformed in grain size can be precipitated. In the CVD, the gas of hydrocarbon and water generated according to the thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (copper hexafluoroacetyl acetonite) used as source or the carrier gas Ar is entwined, but the generation of pores resulted from this can be suppressed according to this invention.

[0042] It is known that the diffusion phenomenon of the interconnect film atom has a great influence particularly on the crystal grain growth. The present inventors found that the crystal grain growth free from pores under a high pressure, when the copper interconnect film is formed by plating, is progressed at a lower temperature than in the formation by general PVD with the same pressure. Further, as a result of inspections for the textures and compositions of the both, it was found that the Cu interconnect film formed by plating not only has a small crystal grain size but also contains 2-5 wt. % of hydrogen, and the presence of hydrogen promotes the diffusion phenomenon of copper atom, resulting in the crystal grain growth at a low temperature. On the basis of this, addition of hydrogen to the copper interconnect film formed by PVD was attempted. Consequently, it was confirmed that the crystal grain growth and the filling can be performed at a low temperature of 300-350[deg.] C. even under a pressure of about 100 MPa. To add hydrogen, a hydrogen furnace (temperature: 100-300[deg.] C.) of substantially atmospheric pressure was used, but other methods such as injection of hydrogen ion, treatments under hydrogen plasma atmosphere and under pressure reduced atmosphere, or the like, if the addition of hydrogen is possible, can be used without limitation. However, in the combination with an organic insulating film having a low dielectric constant, a method capable of adding hydrogen at the lowest temperature possible is recommended since the organic insulating film itself causes a thermal decomposition reaction by the hydrogen addition when the temperature is raised to 300[deg.] C. or higher.

[0043] On the other hand, when the opening parts of the hole or groove are not perfectly blocked, only the diffusion phenomenon is utilized to fill the hole or groove with the copper interconnect film material. In this case, the filling state of the cavity by the diffusion phenomenon is changed according to the kind of the barrier layer provided in the lower part or the way to adhere the seed layer, and the structure particularly apt to be laid in such a state is a so-called dual Damascene structure, wherein holes are formed in some places of the lower part of the groove. Examples of the dual Damascene structure are typically shown in FIG. 3.

[0044] In one example of the so-called Damascene structure in FIG. 3, a barrier layer 2B is adhered to the inner surface of a hole part 2A and a groove part 2C, a fine and minute copper seed layer 2D is formed by CVD, and copper is thickly adhered by plating after relatively fine copper crystal grains are further precipitated by CVD. In the other example of the Damascene structure in FIG. 3, the barrier layer 2B is adhered to the inner surfaces of the hole part 2A and the groove part 2C, and fine copper grains are precipitated at a low temperature by means of PVD. In both the cases, a pore 3A is generated in the slightly lower part of the part where the hole part 2A is transferred to the groove

2C, and a groove 3B opened upward is left as it is.

[0045] When the whole body of the substrate 1 having the copper interconnect film 3 in such a state is heated (350-450 [deg.] C.) under atmospheric pressure (comparative example), fine crystal grains are grown. At this time, the part A having a small space is adhered and bonded to generate a cavity 4B under it. The pore 3A left in the lower part is left as it is or in the form of a slightly larger pore 4C [referred to FIG. 3b].

[0046] On the other hand, when the thermal treatment (350-450 [deg.] C.) is performed under a high-temperature, high-pressure atmosphere, the pores left in the hole part are crushed and extinguished by the growth of the crystal grains and the pressure since the pores are in closed state. In the upper groove 3B, the grains are grown in the form as large crystal grains absorb small crystal grains. At this time, the crystal grain surface exposed to the high-pressure gas is vigorously stroke by the pressure medium of the high-pressure gas atom, the surface diffusion is consequently promoted 30-50 times to bond the grains in the direction of minimizing the surface area. As a result, the part opened upward is finally pushed upward and flattened. Thus, the lower pores are crushed, and the upper opening is flattened by a so-called high-pressure reflow phenomenon by the promotion of the surface diffusion phenomenon, and reformed into an interconnect film free from pores. As is apparent from FIG. 3c, the final crystal grain form becomes large by the promotion of the diffusion phenomenon under a high pressure as in this invention, and the electric resistance is minimized, so that a satisfactory texture as interconnect film can be realized.

[0047] The left pores can be reduced by performing a thermal treatment under high-pressure gas atmosphere after the thermal treatment under atmospheric pressure. In this case, the crystal grains of copper which is the interconnect material were coarsened already, and the pores are frequently laid in the state where they are taken into a coarsened monocrystal. To extinguish such pores, it is required to set the pressure to a high pressure as 150 MPa or more as described above or further raise the temperature. Such a high pressure requires a large-scaled equipment and such a temperature rise causes the deterioration of the insulating film material formed on an ULSI. Therefore, the practical utilization is difficult. In recent years, particularly, the voltage delay of signal by the increase in electric resistance of the wiring and the increase in floating capacity of the insulating film is at stake, and an insulating film with low dielectric constant is increasingly directed. Since the heat resistance in many of such insulating films with low dielectric constant is as low as about 400 [deg.] C., the treatment at the lowest temperature possible is desired, and the treatment at high temperature is a question.

[0048] Further, execution of the two thermal treatments under atmospheric pressure and high pressure itself naturally causes an increase in process and a rise of manufacturing cost, and it is preferred to reduce the number of processes from the viewpoint of the application to industrial production.

[0049] In the application of this invention, further, the material or forming method of the barrier layer, and a seed layer 2D imparted further thereon in plating are extremely important. Particularly, the affinity with copper has a great influence on the resistance reduction to plastic deformation in pressure filling or the promotion of migration of copper atom to the bottom parts of the hole part 2A and groove part 2C by diffusion. Those non-reactable with copper and highly affinitive with copper are ideally preferable, but it is the actual state that suitable ones can not be easily found. Of such materials, TiN, TaN, and CbN are particularly recommended. Since it is preferable in plating that the copper phase including the hole or groove inner part is finally oriented (111) to the substrate surface for the seed layer from the viewpoint of reduction in electric resistance and electromigration resistance, the use of sputtering which is regarded to facilitate the formation of such a selectively oriented seed layer is recommended.

[0050] When the entwining of electrolyte is serious in plating, it is adaptable to perform a thermal treatment under high-pressure gas atmosphere after performing a drying treatment under vacuum or atmospheric pressure at a temperature of 150 [deg.] C. or lower where the crystal grain growth is not so much caused after plating, and at least moisture can be evaporated.

[0051] As the forming method of the barrier layer, PVD represented by sputtering and CVD utilizing chemical reaction are known. When the hole diameter is small as 0.2 [μ m] or less, CVD is more advantageous to uniformly form the whole area including the side wall of the hole in a necessary and sufficient thickness. In this case, however, it is necessary to control the precipitating speed by diluting a gas forming the raw material, for example, $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$ or N_2 with a gas called carrier such as Ar. It is feared that a peeling is caused when the adhesion of the barrier layer with the insulating film is insufficient and the extrusion phenomenon is dominant in the filling of the copper interconnect film by the high-pressure gas in the after process. The insufficient adhesion is caused by HCl generated by thermal decomposition and taken into the barrier film, or the coarsened film. In such a case, the improvement in density of the barrier film itself and the improvement in adhesion to the insulating film can be realized by performing a pressurizing treatment with a high-pressure gas at a high temperature prior to the formation of the copper interconnect film. The same temperature as in the high-pressure treatment of the copper interconnect film in the after process is sufficient for this treatment.

[0052] The followings are typical for the condition of the thermal treatment under high-pressure gas atmosphere and the atmospheric gas in the above illustration.

[0053] As the used gas, an inert gas such as Ar or nitrogen or a mixed gas thereof is recommended. Basically, any gas can be used without particular limitation if it can form an atmosphere never oxidizing or changing the quality of the Si substrate or interconnect film material. The higher the pressure is, the more effective filling function and promotion of surface diffusion are. However, the higher pressure as described above is not preferred from the viewpoint of economic property since the device becomes more complicated or more expensive, and the used gas quantity becomes larger. The effect mentioned in this invention can be revealed with a pressure of 30 MPa or more. From the viewpoint of the device price, a pressure of 200 MPa or less and, preferably, 120 MPa or less are recommended. Although the temperature of the thermal treatment depends on the pressure, and the effect can be provided even at a low temperature when the pressure is increased, a temperature of 350-470 [deg.] C. is recommended within the above pressure range, and 300-380 [deg.] C. is recommended in the combination with the hydrogen addition.

EXAMPLE

[0054] Some examples of this invention are described comparatively with some comparative examples in reference to Table 1.

[0055] Table 1 shows the result of experiments for the manufacture of an interconnect film by forming the interconnect film on a contact hole or interconnect groove by the Damascene formed on a Si wafer 200 mm in diameter by use of Cu and a Cu alloy as the interconnect film material, and then performing a pressure filling treatment by use of a high-pressure gas pressure. In the table, A.R. (Aspect Ratio) shows the ratio of depth to diameter of the contact hole. For the marks in the column of filling result, shows that the contact holes were perfectly filled with the interconnect film material without leaving pores, * shows that pores were left, and [Delta] shows that a part of the contact holes was not filled at all, or the filling was not perfectly performed for a specified contact hole, leaving pores in the inner part thereof, which is not the state usable for production from the viewpoint of reliability.

[0056] Electroplating and plasma CVD (Ar carrier) using Cu(hfac)₂ as a source were used for filming, and the combination of the both was used for a part of filming. As the gas in the pressure filling, argon and nitrogen (Example 5) used in this kind of treatments were used. As the device, a hot isotropic pressing (HIP) device having a highest pressure of 200 MPa and a highest treatment temperature of 1000[deg.] C. was used.

[0057] In Example 1 and Comparative Examples 1-A to 1-C, a TiN barrier layer was formed in the order of 5-10 nm to a Si wafer having a contact hole with a diameter of 0.25 [μm] and A.R.=4 formed thereon, and a pure copper interconnect film was formed in a thickness of 0.9 [μm] by electroplating, and then thermally treated. The diameter of the copper interconnect film grain was less than 0.1 [μm], and the texture was particularly abundant in fine grains of 20-30 [μm]. The pressure in the thermal treatment was set to 100 MPa by argon in Example 1, to the atmospheric pressure in Comparative Examples 1-A and 1-B by, and to a high-pressure Ar gas atmosphere (pressure: 170 MPa) after the thermal treatment under atmospheric pressure in Comparative Example 1-C. In Comparative Example 1-B, the thermal treatment time under atmospheric pressure was extended to 5 minutes (1 hr) to promote the growth of the crystal grains. In Example 1, the holes could be filled with Cu without generating pores. The texture of copper in the pressure filled hole and the texture of the film on the surface consists of an assembly of crystals having grain sizes of 0.5-2 [μm], or a polycrystal. Consequently, the electric resistance value was slightly high. In Comparative Examples 1-A and 1-B, the textures were as shown in FIG. 1(b). Pores were included mainly near the bottom part within most of the holes although the crystal grain size of Comparative Example 1-B was slightly larger than that of Comparative Example 1-A. In Comparative Example 1-C where the interconnect film having the same texture as Comparative Example 1-A was subjected to the pressure filling treatment under high-pressure gas atmosphere, the filling of holes was insufficient regardless of a rather high pressure of 170 MPa although the holes was partially filled.

[0058] In Comparative Example 1-D, the current density in plating was reduced to grow large crystal grains (0.15 [μm] or more in average grain size) over a long time followed by annealing at 100 MPa and 400[deg.] C. In this case, generation of large crystal grains in the vicinity of the inlet of the hole was observed in some holes at the point of plating end, and at a result, a sufficient filling could not be realized even by the annealing under high pressure.

[0059] Example 2 and Comparative Example 2 are the applications to a groove 0.25 [μm] in width and 0.25 [μm] in depth. In Example 2 where the thermal treatment under high-pressure gas atmosphere was performed after film forming, the groove part was perfectly filled with copper by the so-called high-pressure reflow, and the smoothness of the surface was extremely satisfactory. On the other hand, in Comparative Example 2 where the thermal treatment under atmospheric pressure was performed, the upward opening was more extended, and 30% of the grooves were in imperfectly filled state.

[0060] Example 3 and Comparative Example 3 are the applications to a contact hole and interconnect groove by interconnect forming means of the so-called dual Damascene structure. In this case, the hole diameter of the contact hole formed in the bottom part of the groove is 0.25 [μm], and the depth of the hole part is 0.7 [μm]. The copper interconnect film was imparted by a two-step film forming process, or by forming a fine copper layer on the bottom parts of the hole and groove by means of CVD (further increasing the filming speed after forming the seed layer) and then forming the interconnect film slightly thickly (2 [μm]) by electroplating.

[0061] In Example 3, it was confirmed that the filling process could be attained even in such a complicated structure. In Comparative Example 3, the contact holes were partially left in the state not filled at all.

[0062] In Example 4 and Comparative Example 4, the film forming was performed by CVD to a deep hole having a hole diameter of 0.15 [μm] and a depth of 1 [μm], and the thermal treatment was performed under high-pressure gas atmosphere and atmospheric pressure. In Example 4, the contact holes were perfectly filled, while the filling could not be attained in Comparative Example 4.

[0063] In Example 5 and Comparative Example 5 wherein this invention was applied to a fine interconnect film structure of the dual Damascene structure having a 0.15-[μm]-in-diameter contact hole and a groove width of 0.25 [μm], the thermal treatment was performed under a high-pressure N₂ gas atmosphere of 100 MPa in Example and under atmospheric pressure in Comparative Example after the copper interconnect film was formed by plating. For such fine holes, a substantially perfect filling was realized in Example 5 of this invention, while the filling was hardly performed in Comparative Example 5.

[0064] In Example 6 and Comparative Example 6, a film containing about 1% by weight of Sn was formed on a substrate having via holes with a pore diameter of 0.18 [μm] by the combination of Cu plating with Sn plating, and then annealed at 250[deg.] C. under high-pressure gas atmosphere and under atmospheric pressure. The electric resistance was slightly high in the both examples since an alloyed film was formed by this thermal treatment. The filling was insufficient in Comparative Example 6 where the annealing was performed under atmospheric pressure to the perfect filling in Example 6 of this invention.

[0065] By the application of this invention, a yield of 95% or more was ensured in Example 1 by the perfect filling extending over the substrate front surface. Compared with a yield of less than 40% in Comparative Example 1-A and

about 50% in Comparative Example 1-B, it was proved that a high yield can be realized in this invention. This shows that this invention is an extremely promising technique in respect to quality ensuring in combination with the possibility of a significant reduction in cost in respect to industrial production.

[0066] Further, some examples of this invention were described comparatively with some comparative examples in reference to Table 2.

[0067] Table 2 shows the result of experiment for the manufacture of an interconnect film by forming the interconnect film on a contact hole or interconnect groove by the Damascene formed on a Si wafer 200 mm in diameter by use of Cu or Cu alloy as the interconnect film material, and then performing a pressure filling treatment by use of a high-pressure gas pressure. In the table, A.R. (Aspect Ratio) shows the ratio of depth to hole diameter of the contact hole. For the marks in the column of filling result, shows that the contact holes were perfectly filled with the interconnect film material without leaving pores, * shows that pores were left, and [Delta] shows that a part of the contact holes was not filled at all, or the filling was not perfectly performed for a specified contact hole, leaving pores in the inner part thereof, which is not the state usable for production from the viewpoint of reliability.

[0068] A sputtering system was used for filling, and an HIP system with a highest pressure of 200 MPa and a highest treatment temperature of 1000[deg.] C was used as the pressure filling treatment device. As the gas in pressure filling, argon generally used in this kind of treatments was used. The hydrogen addition treatment after sputtering film deposition was executed by allowing the wafer to stand under pure hydrogen atmosphere for 5 hours at 1 ATM. and 100[deg.] C. The hydrogen quantity was about 4 wt %.

[0069] In Example 7 and Comparative Example 7-A to 7-D, a TiN barrier layer was imparted to a Si wafer having a contact hole with a diameter of 0.25 [μ m] and A.R.=4 formed thereon in the order of 5-10 nm in the side wall part of the hole, and a copper interconnect film was formed in a thickness of about 1 [μ m] by sputtering process followed by treatment. The diameter of the copper interconnect film grain was 0.1 [μ m] or less, and the texture was abundant particularly in fine grains of 20-30 nm or less. The pressure in the thermal treatment was set to 100 MPa by argon in Example 1 and to 100 or 200 MPa in Comparative Examples 7-A to 7-B. In Example 7, the holes could be filled with Cu without generating pores. The texture of copper filled hole and the texture of the film on the surface in the pressure were substantially in monocrystal state, when observed around the part of the hole, with a grain size grown up to 1-3 [μ m]. Consequently, the electric resistance value was slightly increased. In Comparative Example 7-A where only the film deposition temperature in sputtering was set higher than that of Example 7, the crystal grain size of the copper interconnect film after sputtering film deposition was considerably grown up already as 0.3-0.7 [μ m], and no hole filled to the bottom part was observed even by performing a high pressure treatment under the same condition as in Example 1.

[0070] In Example 7-B where the same sample as Comparative Example 7-A was used, and both the temperature and pressure in the high pressure treatment were raised, the perfect filling could not be attained even under the condition of 200 MPa and 425[deg.] C. because the copper crystal grains were grown up already. In Comparative Example 7-C, the same sample as Comparative Example 7-B was used, and the holding time was extended to 60 minutes with the same high-pressure treatment pressure and temperature. The filling was imperfect regardless of the effort of extending the time to satisfactorily promote the diffusion. In Comparative Example 7-D, the thermal treatment was performed not under high pressure but under atmospheric pressure at the same temperature for the same time after the copper interconnect film was formed by sputtering at room temperature in the same manner as Example 7. The filling of the holes was not attained although the crystal grain size of the copper interconnect film after this thermal treatment was grown up to 0.3-1 [μ m].

[0071] Example 8 and Comparative Example 8 were the applications to a contact hole and interconnect groove by interconnect forming means of the so-called dual Damascene structure. The hole diameter of the contact hole formed on the bottom surface of the groove was 0.25 [μ m], and the depth was 0.5 [μ m]. The copper interconnect film was formed slightly thickly (2 [μ m]) by sputtering at room temperature.

[0072] In Example 8, it was confirmed that even those having such a complicated structure could be filled. In Comparative Example 8, a part of the contact holes was left in the state not filled at all.

[0073] In Example 9 and Comparative Examples 9-A and 9-B, a TiN barrier layer was formed by means of CVD to a deep hole with a hole diameter of 0.15 [μ m] and a depth of 1 [μ m], a high pressure treatment of 350[deg.] C. and 100 MPa was performed, and then a copper interconnect film was formed in a thickness of about 0.9 [μ m] by sputtering, and thermally treated under high-pressure gas atmosphere and under atmospheric pressure. The temperature in the sputtering was set to 300[deg.] C. in Comparative Example 9-A and to room temperature in Comparative Example 9-B, wherein no high pressure treatment was performed after the formation of the TiN barrier layer. In Example 9, the contact holes were perfectly filled, the TiN barrier layer was firmly adhered to the insulating layer, and the barrier characteristic of the barrier material after film forming was superior. On the other hand, the filling itself was not attained in Comparative Example 9-A. Further, in Comparative Example 9-B, the filling was attained, but a problem arose such as the peeling of the interconnect film in the barrier layer part in the working of a Scanning Electron Microscopy (SEM) observation sample. It was estimated that the barrier film was peeled or deteriorated in the filling by the high pressure treatment, and the barrier property was poor.

[0074] In Example 10 and Comparative Example 10, the effect of hydrogen addition by this invention to a fine interconnect film structure of the dual Damascene structure with a 0.15- μ m-in-diameter contact hole and a groove width of 0.4 [μ m] was comparatively examined. In Example 10 where the hydrogen addition was performed, it was confirmed that the filling and the crystal grain growth can be performed at 100 MPa and a low temperature of 300[deg.] C. On the other hand, it was about half the number that could be filled under the same temperature and pressure condition as in Example 10 of those having no addition of hydrogen.

[0075] From the above experiments, it was extremely cleared that whether the hole or groove can be sufficiently filled with a copper interconnect material by a high pressure gas treatment or not largely depends on the size of the crystal

grain constituting the copper interconnect film after sputtering to the diameter of the hole, and that the presence of hydrogen in the copper interconnect film has a significant influence. Namely, it was verified that it is basically important first that temperature of semiconductor substrate is kept low in sputtering process, as the condition of sputtering, to make the crystal grain constituting the copper wiring film just after film deposition as fine as possible, and it is further important to add hydrogen to the copper interconnect film in order to promote the filling or the crystal grain growth to perform the treatment at a lower temperature and a lower pressure.

[0076] By the application of this invention, a yield of 95% or more was ensured in Example 7 by the perfect filling extending over the whole substrate surface. Compared with yields of less than 40% in Comparative Examples 7-A and 7-B and about 50% in Comparative Example 7-C, it was proved that a high yield could be realized in this invention. This shows that this invention is an extremely useful technique in respect to quality ensuring in combination with the possibility of a significant reduction in cost in respect to industrial production.

[0077] According to this invention, as described above, it was verified that the lower electric resistance of an interconnect film which is becoming a serious subject in the manufacture of an ULSI semiconductor whose fining and multilayering will be increasingly promoted in the future can be attained, and the manufacture of a copper alloy interconnect film to which attention has increasingly been paid, particularly, in terms of lower electric resistance and EM resistance can be realized by any one of plating, CVD and PVD in combination with a pressure filling technique by gas pressure, so that the improvement effect of yield naturally possessed by the pressure filling treatment can be enjoyed. In the manufacture of the interconnect film by a copper interconnect film forming plating device whose spread is predicted in the future, an ULSI having an interconnect film including the finer holes or grooves can be realized with high reliability and high yield, and the application to industrial production can be extremely facilitated, including the viewpoint of treatment cost. Thus, contributions of this invention to the future development of the ULSI industry are really great.

TABLE 1

Dimension of Hole or Groove Film Forming Condition High-pressure
Hole Groove Total Film Treatment Condition Stored Natural
Dia. Width Depth Filming Thickness Film Pressure Temp Time Treatment Resistance
([μ m])([μ m])([μ m]) A.R. Freq. Method (nm) Material (MPa) ([deg.] C.) (min) Result [μ][Ω]cm Remarks >

Ex. 10.25 Non141 Electro-0.9Cu10040051.81)
plating(99.99%)
Ex. 2 Non0.250.2511 Electro-0.6Cu10045051.8
plating(99.99%)
Ex. 30.250.4 0.72.82 CVD1.5Cu 703805-1.8
(hole part)(99.99%)(N2)1.8
Electro-
plating
(groove)
Ex. 40.15 Non16.71 CVD1Cu10035051.9
(99.99%)(N2)
Ex. 50.150.2516.71 Electro-1Cu10038051.8
plating(99.99%)(N2)
Ex. 60.25 Non141 Electro-1Cu-1% Zn1002501520
plating
C. Ex.0.25 Non141 Electro-0.9CuAtm.4005x
1-Aplating(99.99%)press
C. Ex.0.25 Non141 Electro-0.9CuAtm.40060x
1-Bplating(99.99%)press
C. Ex.0.25 Non141 Electro-0.9CuAtm.4005[Delta]2.32)
1-Cplating(99.99%)press400
170
C. Ex.0.25 Non141 Electro-0.9CuAtm.4005x3)
1-Dplating(99.100%)press
C. Ex. Non0.250.2511 Electro-0.6CuAtm.4505x
2plating(99.99%)press
C. Ex.0.250.4 0.72.82 CVD1.5CuAtm.3805x
3(hole part)(99.99%)press
Electro-
plating
(groove)
C. Ex.0.15 Non16.71 CVD1.5CuAtm.3505x
4(99.99%)press
C. Ex.0.150.2516.71 Electro-1CuAtm.3805x
5plating(99.99%)Press
(N2)
C. Ex.0.25 Non141 Electro-1Cu-1% ZnAtm.25015x
6platingpress

1) Filling effect was confirmed extending over the whole substrate surface. Yield: 95% or more; Grain size: 1 [μ m] or

less

- 2) Those in sufficient filled state were about half the number.
- 3) Grain size after plating: 0.25 [μ m] or less

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Claims

What is claimed is:

[0078] 1. A method of forming an interconnect film of a metallic material consisting of copper or copper alloy on a substrate which has an insulating film thereon, the insulating film having at least one hole or groove formed thereon, the method comprising: forming a barrier layer which covers a surface of the insulating film and an inner surface of the hole or groove; precipitating crystal grains having an average crystal grain size of 0.1 [μ m] or less of the metallic material on the barrier layer or a seed layer formed on the barrier layer; and heating the substrate on which the metallic material crystal grains are precipitated under a high-pressure gas atmosphere to grow the metallic material crystal grains while suppressing generation of pores among the grains, thereby obtaining a substantially pore-free film of the metallic material filling the hole or groove and covering the whole substrate surface.

[0079] 2. The method of forming an interconnect film according to claim 1, wherein the heating is performed at a temperature of 350 to 470[deg.] C. under the high-pressure gas atmosphere.

[0080] 3. The method of forming an interconnect film according to claim 2, wherein the heating is performed under the high-pressure gas atmosphere of 30 MPa to 200 MPa.

[0081] 4. The method of forming an interconnect film according to claim 2, wherein the heating is performed under the high-pressure gas atmosphere of 30 MPa to 120 MPa.

[0082] 5. The method of forming an interconnect film according to claim 1, wherein the seed layer is formed on the barrier layer by CVD or sputtering, and the crystal grains of the metallic material are precipitated on the surface of the seed layer by means of electroplating.

[0083] 6. The method of forming an interconnect film according to claim 5, wherein the heating is performed at a temperature of 350 to 470[deg.] C. under the high-pressure gas atmosphere of 30 MPa to 200 MPa.

[0084] 7. The method of forming an interconnect film according to claim 1, wherein the metallic material crystal grains are precipitated by plating or CVD.

[0085] 8. The method of forming an interconnect film according to claim 1, wherein the metallic material crystal grains are precipitated by PVD.

[0086] 9. The method of forming an interconnect film according to claim 1, wherein the barrier layer is formed by CVD or PVD and then the substrate on which the barrier layer is formed is exposed under a high-temperature, high-pressure gas atmosphere to closely fit the barrier layer to the insulating film.

[0087] 10. The method of forming an interconnect film according to claim 1, additionally comprising adding hydrogen to the metallic material crystal grains before heating the substrate on which the metallic material crystal grains are precipitated.

[0088] 11. The method of forming an interconnect film according to claim 10, wherein the heating is performed at a temperature of 300 to 380[deg.] C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 199 52 273 A 1

⑤1 Int. Cl. 7:
H 01 L 21/768
H 01 L 21/283

②1 Aktenzeichen: 199 52 273.1
②2 Anmeldetag: 29. 10. 1999
④3 Offenlegungstag: 11. 5. 2000

DE 199 52 273 A 1

③0 Unionspriorität:

10-312443 02. 11. 1998 JP
11-063921 10. 03. 1999 JP

⑦1 Anmelder:

Kabushiki Kaisha Kobe Seiko Sho (Kobe Steel, Ltd.),
Kobe, JP

⑦4 Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

⑦2 Erfinder:

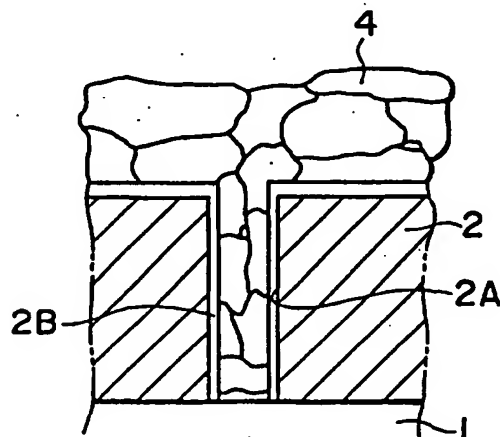
Fujikawa, Takao, Takasago, Hyogo, JP; Kadoguchi,
Makoto, Takasago, Hyogo, JP; Suzuki, Kohei, Kobe,
Hyogo, JP; Mizusawa, Yasushi, Susono, Shizuoka,
JP; Kondou, Tomoyasu, Susono, Shizuoka, JP;
Taguchi, Yoji, Susono, Shizuoka, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilmes

⑤7 Die Erfindung stellt ein Filmbildungsverfahren zur Be-
deckung der Oberfläche eines Isolierfilms eines Halblei-
tersubstrats mit einem porenfreien Kupfer-Verbindungs-
film bereit. Die Oberfläche des Isolierfilms (2) eines Hal-
bleitersubstrats (1) wird mit einem Film aus Kupfer oder ei-
ner Kupferlegierung (3) durch Plattieren, CVD oder PVD
bedeckt und der gesamte Körper wird dann in einer Gas-
atmosphäre unter Hochdruck erhitzt, um die Oberfläche
mit einem porenfreien Verbindungsfilm (4) zu bedecken.



DE 199 52 273 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf die Bildung eines Verbindungsfilmes beim Herstellungsverfahren eines Halbleiters, wie einer ultrahochintegrierten Schaltung (ULSI) und insbesondere auf ein Verfahren zur Füllung eines Lochs eines Verbindungsteils oder einer Verbindungsnut mit einem Verbindungsfilmmaterial zur Bereitstellung zufriedenstellender Haftung durch Bildung eines Verbindungsmaterials aus einem Kupfer- oder Kupferlegierungsfilm durch entweder Plattierung, chemische Dampfabscheidung (CVD) oder physikalische Dampfabscheidung (PVD) und ferner Behandlung von diesem in einer Gasatmosphäre mit hohem Druck und hoher Temperatur.

Das japanische Patent Nr. 26 660 040 (Dokument 1) (eingetragen am 6. Juni 1997) offenbart ein Vakuum-Filmverfahren, das folgende Schritte aufweist: Bildung eines dünnen Metallfilms auf einem Substrat mit einem ausgesparten Teil durch ein Verfahren zur Bildung eines Dünnschichtfilms unter Vakuum wie Zerstäuben (Sputtern), CVD, Vakuumverdampfung oder dergleichen; Erhitzen des gesamten Metallschichtfilms, der auf dem Substrat gebildet wurde zu dessen Fluidisierung und Unterdrucksetzen des Metalls des fluidisierten Metallschichtfilms durch ein Gas zur Füllung des ausgesparten Teils mit dem Metall des Metallschichtfilms derart, daß keine Formhöhhlung innerhalb des ausgesparten Teils erzeugt wird.

Die japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 7-193 063 (Dokument 2) offenbart ein Verfahren zur Bearbeitung eines Gegenstands mit einer Oberfläche, die wenigstens einen ausgesparten Teil innerhalb der Oberfläche aufweist, und das Verfahren umfasst die Bildung einer Schicht auf wenigstens einem Teil der Oberfläche zur Erweiterung der Schicht oberhalb des ausgesparten Teils und Ausüben eines ausreichend hohen Drucks und einer ausreichend hohen Temperatur auf dem Gegenstand und die Schicht, um einen Teil der Schicht zu deformieren und den ausgesparten Teil zu füllen.

In diesen Dokumenten nach dem Stand der Technik ist beschrieben, daß der Gegenstand aus einem Halbleiterwafer besteht, der ausgesparte Teil aus einem Loch, einer Nut oder einer auf dem Halbleiterwafer gebildeten Kerbung besteht und die Schicht aus einem Metall wie Aluminium besteht. Es ist auch offenbart, daß für das Unterdrucksetzen bei einer Temperatur von 350°C bis 650°C und einem Druck von 3.000 psi oder mehr ein Gas verwendbar ist, wenn die Schicht Aluminium ist und daß es nötig ist, die Dicke der auf dem Loch oder der Nut gebildeten Schicht wenigstens mit der Breite des Lochs einzustellen. Ferner ist auch beschrieben, daß der Halbleiter selbst mit einem Herstellungsverfahren einschließlich einer Vielzahl von Schritten zu dessen Bildung hergestellt werden kann, selbst wenn eine Vielzahl von Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften in diesem enthalten sind.

Als Verfahren zur Füllung der Formhöhhlung, die in dem Loch oder der Nut gebildet ist und zur Verbesserung der Leitfähigkeit des Halbleiter-Verbindungsfilms dient, ist in diesen Dokumenten nach dem Stand der Technik gezeigt, daß ein Einpressen oder Einfließenlassen unter hohem Druck bei einer hohen Temperatur wirksam ist. Der aus dieser Technik bekannte Al-Verbindungsfilm hat jedoch hinsichtlich der für das Verbindungsmaterial im Hinblick auf die zukünftige Verfeinerung von ULSI erforderlichen EM-Beständigkeit (Elektronenwanderung) und der Reduktion des elektrischen Widerstands eine Grenze erreicht. Obwohl kürzlich Hoffnungen auf Cu gesetzt wurden, das man in dieser Hinsicht als dem Al überlegen betrachtet, können die gleichen Ergebnisse selbst dann nicht erhalten werden, wenn die vorstehenden bekannten Techniken der Dokumente 1 und 2 auf die gleiche Weise angewendet werden, da die Filmbildungsbedingungen und das Gefüge des Films nach der Abscheidung sich stark von den Eigenschaften des Al unterscheiden.

Als Ergebnis experimenteller Untersuchungen in Bezug auf die Anwendung dieses Standes der Technik hauptsächlich auf einen Kupfer-Verbindungsfilm wurde gefunden, daß weitere Probleme bei der industriellen Produktion bestehen.

Das erste Problem besteht darin, daß ein Filmbildungsmaterial in dem Zustand aufgebracht werden muß, in dem es das Loch oder die Nut zum Zeitpunkt der Filmausscheidung perfekt bedeckt, um ein Gefüge ohne Poren in dem Loch oder der Nut während der Hochdruck-Füllbehandlung zu bilden. Obwohl das Sputtern herkömmlicherweise zur Bildung eines Al- oder Al-Cu-Legierungsverbindungsfilms eingesetzt wird, wird es kaum für den Kupfer-Verbindungsfilm verwendet, da es schwierig ist, durch ein Ätzverfahren als Nachbehandlung Linien zu bilden. Die Naßplattierung (Elektroplattierung oder stromlose Plattierung) für den Kupfer-Verbindungsfilm hat Beachtung gefunden. Die Naßplattierung beinhaltet das Problem, daß ein Neuaufbau einer Plattierungsanlage und einer weiteren Fabrik nötig ist, während das Sputtern zur Reduzierung der Anlagenkosten geeignet ist, da die meisten ULSI-Hersteller bereits die Anlage dafür besitzen.

Die Anmelderin schlug ein Verfahren zur Bereitstellung einer stabilen Verbindungsstruktur vor, indem ein Kupfer-Verbindungsfilm mit diesem Sputterverfahren gebildet wird und die mit einer Behandlung unter Hochdruck-Gasatmosphäre darunter gebildeten Poren entfernt werden (japanische Patentanmeldungen Nr. 10-63439, 10-91651 und 10-113649), aber derzeit besitzt dieses Verfahren die folgenden Probleme.

Da das Gefüge oder die Eigenschaft der gebildeten Filme in großem Maße abhängig ist von der Art, wie die Filmausscheidungsbedingungen beim Sputtern eingestellt werden, sind die Filmausscheidungsbedingungen extrem wichtig und die Temperatur der Filmausscheidung besitzt auch einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des gebildeten Films. Die Bedingung des Sputterns zur wirksamen Blockierung des Lochs oder der Nut besteht darin, daß ein Substrat auf 300°C oder mehr erhitzt wird. In diesem Fall wird jedoch ein Phänomen beobachtet, wobei das Wachstum der Kristallkörner bis zu einer Größe von etwa einigen Mikrometern auftritt, obwohl der offene Teil des Lochs oder der Nut gefüllt wird.

Wenn der Lochdurchmesser so gering wie 0,25 µm oder weniger in einem so gebildeten Kupfer-Verbindungsfilm (Reinheit: 99,9% oder mehr) ist, wird das Lochteil im Zustand eines Einkristalls gebildet. Zur Beseitigung der Poren des Kupfer- oder Kupferlegierungsmaterials in diesem Zustand ist die Druckfüllung durch plastische Deformation erforderlich, was das Problem mit sich bringt, daß ein Druck von 100 MPa oder mehr, selbst bei einer Temperatur von 450°C nötig ist. Einer der Gründe hierfür ist es, daß die Kristallstruktur des Kupferfilms aus großen Kupferkristallkörnern besteht und eine starke Orientierung (111) gegenüber der Substratoberfläche aufweist.

Die Druckbehandlung bei einer derartig hohen Temperatur ist hinsichtlich der Kombination eines geringeren elektrischen Widerstands mit einem Isolierungsfilm mit geringer dielektrischer Konstante zur Erreichung einer höheren Behandlungsgeschwindigkeit einer Halbleitervorrichtung in der Zukunft problematisch. Als Material für einen Isolierungsfilm mit geringer dielektrischer Konstante wurde ein wärmebeständiges Harzmaterial als vielversprechender Kandidat betrachtet und dessen Entwicklung vorangetrieben. Die Temperatur, bis zu der es wärmebeständig ist, liegt jedoch lediglich bei 400°C und die Temperatur der Druckbehandlung wird auf 400°C oder weniger und vorzugsweise auf 380°C oder

weniger eingestellt.

Der Erfindung liegt also das Problem zugrunde, ein Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms bereitzustellen, bei dem Poren eines Verbindungsfilms aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, die durch entweder Plattieren, CVD oder PVD gebildet werden, bei geringstmöglichem Druck beseitigt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem ein Verbindungsfilm gebildet wird, indem die Oberfläche des Isolationsfilms eines Substrats, der ein darauf gebildetes Loch oder eine Nut aufweist, mit einem metallischen Material aus Kupfer oder einer Kupferlegierung bedeckt wird, wodurch der innere Teil des Lochs oder der Nut mit dem metallischen Material gefüllt wird und die folgenden technischen Maßnahmen werden an dieses Verfahren angepaßt.

Ein Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms umfaßt gemäß einem ersten Gesichtspunkt der Erfindung die Fällung eines metallischen Materials aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, das aus Kristallkörnern besteht, in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche einer Sperrschicht auf einem Isolierungsfilm oder einer auf der Sperrschicht mittels Plattierung oder CVD gebildeten Impfschicht und anschließend Erhitzen des gesamten Körpers unter einer Hochdruck-Gasatmosphäre, damit das Kristallkornwachstum der Kristallkörner in dem metallischen Material fortschreitet, während die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Oberfläche des Substrats und des inneren Teils des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des metallischen Materials bedeckt wird.

Ein Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms gemäß einem zweiten Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die Fällung eines metallischen Materials aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, das aus Kristallkörnern besteht, in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche einer Sperrschicht auf einem Isolierungsfilm oder einer auf der Sperrschicht mittels PVD gebildeten Impfschicht und anschließend Erhitzen des gesamten Körpers einschließlich des Substrats in einer Hochdruck-Gasatmosphäre, damit das Kristallkornwachstum der Kristallkörner in dem metallischen Material fortschreitet, während die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Oberfläche des Substrats und des inneren Teils des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des metallischen Materials bedeckt wird.

Ein Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms gemäß einem dritten Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die Bildung einer Sperrschicht auf dem Isolierungsfilm mit CVD oder PVD, Aussetzen des entstandenen Substrats einer Gasatmosphäre mit hohem Druck und hoher Temperatur zur genauen Anpassung der Sperrschicht an den Isolierungsfilm, Ausfällen des metallischen Materials aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, das aus Kristallkörnern besteht, in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche der Sperrschicht auf dem Isolierungsfilm oder einer auf der Sperrschicht gebildeten Impfschicht und anschließend Erhitzen des gesamten Körpers in einer Gasatmosphäre unter hohem Druck, damit das Kristallkornwachstum der Kristallkörner in dem metallischen Material fortschreitet, während die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Oberfläche des Substrats und des inneren Teils des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des metallischen Materials bedeckt wird.

Ein Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms gemäß einem vierten Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die Bildung einer Sperrschicht auf dem Isolierungsfilm mit CVD oder PVD, das Aussetzen des Substrats einer Gasatmosphäre mit hoher Temperatur und hohem Druck zur genauen Anpassung der Sperrschicht an den Isolierungsfilm, Ausfällen des metallischen Materials aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, das aus Kristallkörnern besteht, in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche der Sperrschicht auf dem Isolierungsfilm oder einer auf der Sperrschicht entweder mit Plattierung, CVD oder PVD gebildeten Impfschicht und anschließend Erhitzen des gesamten Körpers in einer Gasatmosphäre mit hohem Druck nach Zugabe von Wasserstoff zu dem Film des metallischen Materials, damit das Kristallkornwachstum der Kristallkörner in dem metallischen Material fortschreitet, während die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Oberfläche des Substrats und des inneren Teils des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des metallischen Materials bedeckt wird.

Das hier bezeichnete "Substrat" bedeutet ein Si-Substrat (Halbleitersubstrat), "Plattieren" bedeutet Naßplattieren und die "Impfschicht" bedeutet eine Kupferimpfschicht.

Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, die Kristallkörner des metallischen Materials auf der Oberfläche der Impfschicht mit Elektroplattierung nach Bildung der Impfschicht auf der Sperrschicht durch CVD oder Sputtern auszufällen.

Da eine SiO₂-Isolierfilmschicht auf dem Si-Substrat gebildet wird, kann die Elektroplattierung darauf nicht ohne weiteres angewendet werden. Daher ist ein Überzugsfilm (Impfschicht) nötig und natürlicherweise wird das gleiche Material dafür verwendet. Zur Bildung dieser Impfschicht kann die stromlose Plattierung verwendet werden, aber CVD und Sputtern werden im Hinblick auf die Vermeidung von Verunreinigungen und die Steuerungsfähigkeit der Filmdicke empfohlen.

In den erfindungsgemäßen Strukturen besteht das metallische Material wünschenswerterweise aus feinen Kristallkörnern mit einer mittleren Kristallkorngröße von 0,1 µm oder weniger.

Durch Einstellung der Kristallkorngröße auf 0,1 µm oder weniger, macht sich das superplastische Phänomen bemerkbar und die Porenfreiheit bei geringerem Druck und geringerer Temperatur kann erreicht werden.

Die Fig. 1a, 1b und 1c zeigen typische Ansichten der herkömmlichen Technik, wobei Fig. 1a ein Gefüge mittels Sputterfilmbildung und die Fig. 1b und 1c Gefüge mittels einer Füllbehandlung in einer Gasatmosphäre unter hoher Temperatur und hohem Druck zeigen.

Die Fig. 2a, 2b und 2c zeigen typische Ansichten von Gefügen gemäß der Erfindung und eines Vergleichsbeispiels, wobei Fig. 2a ein Gefüge mittels Filmbildung entweder durch CVD, Plattierung oder PVD zeigt, Fig. 2b ein Gefüge gemäß dem Vergleichsbeispiel (Füllen mit thermischer Behandlung bei atmosphärischem Druck) und Fig. 2c ein Gefüge gemäß der Erfindung zeigt.

Die Fig. 3a, 3b und 3c zeigen typische Ansichten von Gefügen gemäß der Erfindung und eines Vergleichsbeispiels, wobei Fig. 3a ein Gefüge mittels Filmbildung mit CVD, Plattierung oder PVD zeigt, Fig. 3b ein Gefüge gemäß dem Vergleichsbeispiel und Fig. 3c ein Gefüge gemäß der Erfindung zeigt.

Nachstehend werden die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

Die Struktur und die Wirkungen gemäß der Erfindung werden nachstehend durch Vergleich mit der Filmbildungsein-

richtung gemäß der früheren Erfindung (japanische Patentanmeldung Nr. 10-63439) und den Vergleichsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben.

Erfindungsgemäß wurden Untersuchungen in Bezug auf die Füllbehandlung in einer Gasatmosphäre bei hoher Temperatur und hohem Druck mit einem Kupfer-Verbindungsfilm, gebildet durch Sputtern (japanische Patentanmeldung Nr. 10-63439) durchgeführt und es wurden die folgenden Erkenntnisse erhalten.

Der Zustand eines mit einem derartigen Verfahren gebildeten reinen Kupferfilms zeigt ein Gefüge, wie es in Fig. 1a gezeigt ist. In Fig. 1a bezeichnet 1 ein Halbleitersubstrat, dargestellt durch einen Si-Wafer, 2 ist ein oxidiertes Isolierfilm mit einem darin gebildeten Loch oder einer Nut 2A (SiO_2 -Isolierfilm), 3 ist ein Verbindungsfilm, der aus Cu-Kristallkörnern besteht und durch Sputtern gebildet ist. Er besteht aus relativ großen Kristallkörnern, wie aus Fig. 1A offensichtlich ist. Wenn ein Film mit einem derartigen Gefüge einer Füllbehandlung in einer Gasatmosphäre mit hoher Temperatur und hohem Druck bei 450°C, 100 MPa oder mehr aufgrund der vorstehenden Einschränkung der Temperatur unterworfen wird, bildete sich ein Verbindungsfilm 4, wobei die Füllbehandlung eines Lochs 2A die in den Fig. 1b und 1c gezeigten Zustände durchlief. Wenn der Druck auf 200 MPa erhöht wird, wird ein Gefüge mit Doppelstrukturen 4A an verschiedenen Stellen gemäß der Entspannung in einem Druckreduzierungsverfahren nach Füllen infolge plastischen Flusses beobachtet, wie in Fig. 1c gezeigt ist. Da innerhalb des Kontaktlochs jedenfalls keine sogenannte Korngrenze erzeugt wird, besitzt der Kupfer-Verbindungsfilm 4 einen extrem geringen elektrischen Widerstand.

Obwohl es stark bevorzugt ist, den inneren Teil des Lochs 2A auf diese Weise mit dem Einkristall im Hinblick auf den geringeren elektrischen Widerstand zu füllen, erfordert die Füllbehandlung unter Druck in einer Gasatmosphäre mit hoher Temperatur und hohem Druck einen Druck von 100 MPa oder mehr bei einer geringen Temperatur von 450°C oder weniger und einen Druck von 150 MPa oder mehr, wenn der Durchmesser des Lochs 2A mit 0,13 µm gering ist. Das Erfordernis des hohen Drucks bringt ein bedeutendes Problem bei der Anwendung auf das Produktionsverfahren mit sich, da die für die Füllbehandlung unter Druck verwendete Vorrichtung extrem groß ausgelegt ist.

Erfindungsgemäß wurde die Füllung durch Diffusionsrückfluß einer offenen Nut mit dem Material des Verbindungsfilms gleichzeitig mit der Maßnahme der Reduzierung des Drucks bei der Füllbehandlung unter Druck untersucht. Folglich wurde gefunden, daß eines der Lösungsmerkmale die Verwendung einer Filmbildungstechnik ist, bei der die Fällung der feinstmöglichen Kristallkörner oder eine sogenannte superplastische Verformung durch Verfeinerung der Kristallkörner möglich ist und die Kristallkörner vergrößert werden, während die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, die zum Zeitpunkt des Kristallkornwachstums beim Erhitzen in einer Gasatmosphäre unter hohem Druck leicht auftritt und folglich ein Film mit einem Gefüge gebildet wird, welches aus großen Kristallkörnern besteht. Ferner wurde erfindungsgemäß gefunden, daß dafür erforderlich ist, das Gefüge des Kupfer-Verbindungsfilms nach seiner Bildung nicht aus großen Kristallkörnern besteht, wie es in Fig. 1a gezeigt ist, sondern aus den feinstmöglichen Kristallkörnern besteht und es ist vorteilhaft, die Temperatur des Halbleitersubstrats bei der Filmbildung durch PVD niedrig zu halten und die Eingangsleistung beim Sputtern zu reduzieren. Auf Grundlage dieser Kenntnisse wurden CVD, Plattierung und PVD als Filmbildungsmaßnahme untersucht.

Die Fig. 2 zeigt typische Ansichten von Gefügen durch Filmbildung mit CVD oder Naßplattierung sowie PVD, wobei 2B eine Sperrschicht in dem Loch oder der Nut 2A und auf einem Isolierfilm 2 bezeichnet und gemeinsame Bezugszeichen identisch wie in Fig. 1 verwendet wurden.

Fig. 2 zeigt typischerweise ein Vergleichsbeispiel gemäß Fig. 2b mit einem Gefüge eines Kupfer-Verbindungsfilms 4, der erhalten wurde durch Erhitzen eines polykristallinen Kupferfilms 3 mit feinen Kristallkörnern, wie sie in Fig. 2a gezeigt sind unter atmosphärischem Druck (oder Vakuum) und Fig. 2c zeigt erfindungsgemäß das Gefüge des Kupfer-Verbindungsfilms 4, der erhalten wurde durch Erhitzen in einer Gasatmosphäre bei hohem Druck. Die feineren Poren liegen zwischen feinen Kupferkristallkörnern gemäß Fig. 2a. Die Kupferkristallkörner werden beim Erhitzen unter atmosphärischem Druck oder Vakuum entwickelt und einige der vorstehenden Poren aggregieren zu diesem Zeitpunkt unter Bildung einer großen Pore 5. Wenn das Material des Sperrfilms eine hohe Affinität zu Kupfer besitzt, bildet sich die Pore 5 durch Aggregation leicht im zentralen Teil des Lochs oder der Nut oder in einem Teil in der Nähe des Locheinlasses. Wenn die Affinität des Sperrfilmmaterials zu Kupfer gering ist, aggregieren die Poren andererseits im unteren Teil des Lochs oder der Nut unter Bildung einer großen Formhohlung, da lediglich die Kupferkristallkörner sich gegenseitig anreichern.

In Fig. 2 ist der Durchmesser oder die Breite des Lochs oder der Nut 2A 0,5 µm oder weniger und kann in der Größenordnung von 0,2 µm oder weniger liegen. So liegt die Kristallkorngröße im Bereich von 0,1 µm oder weniger, wie aus der Erläuterung der Fig. 1 und 2 ersichtlich ist, so daß die Wirkung des Kristallkornwachstums sich wie vorstehend beschrieben zeigt. Die Kristallkorngröße von 0,1 µm ist eine Korngröße, bei der die Kristallkörner mit geringerer Größe beim Stehenlassen bei Raumtemperatur nach dem Plattieren während der Filmbildung durch Plattieren infolge des Härtens (Temperns) wachsen und dann aufhören zu wachsen. Dies ist eine weitere Bedingung für die Ausübung der Erfindung.

Ein aus Kristallkörnern mit dieser Güte bestehender Film kann auch durch PVD gebildet werden, wenn die Temperatur des Substrats 1 bei etwa Raumtemperatur gehalten wird. Da die Substrattemperatur jedoch durch die bei PVD erzeugte Wärme erhöht wird, erhöhen sich die Dimensionen mit weiterer Behandlungszeit der PVD oder in den später anhaftenden Körnern jedoch leicht. Dies kann verhindert werden, indem das Substrat bei der Filmbildung abgekühlt wird. Im Gegensatz dazu wird im allgemeinen die Substrattemperatur bei CVD gesteuert. Bei der Plattierung ist die Temperatur bei der Filmbildung Raumtemperatur oder höchstens einige 10°C oder weniger, was zur Bereitstellung eines Films bestehend aus extrem kleinen Kristallkörnern geeignet ist.

In der vorstehenden Erläuterung der Fig. 2 ist es insbesondere wirksam, das Loch mit dem Kupferverbindungsfilm durch Druckfüllung zu füllen, indem auch das superplastische Phänomen eingesetzt wird. In diesem Fall ist es nötig, die offenen Teile des Lochs oder der Nut in perfektem blockiertem Zustand mit dem Material des Verbindungsfilms zu bedecken. Durch Bildung eines derartigen Zustands wird das Material des oberen Kupferverbindungsfilms plastisch deformiert in Form eines einfachen Extrusionsphänomens und in das Loch oder die Nut unter Füllung der Teile der Aushöhlung extrudiert.

Da die Extrusionsdeformation bei geringerem Druck oder geringerer Temperatur infolge des superplastischen Phänomens durchgeführt werden kann, da die Kristallkörner des Materials des Kupferverbindungsfilms feiner sind, sind die Kristallkörner wie gewünscht fein. In Falle der Plattierung können die Kristallkörner durch Erhöhung der Ausfällungsgeschwindigkeit auf einfache Weise verfeinert werden, da die Plattierung bei etwa Raumtemperatur durchgeführt wird und es kann auch ein Film mit einer mittleren Kristallkorngröße von 5 bis 50 nm gebildet werden. Es ist jedoch nicht empfehlenswert, die Ausfällung bei einer extrem hohen Geschwindigkeit durchzuführen, da das Verwebungsphänomen des Elektrolyten verursacht wird, wenn die Ausfällungsgeschwindigkeit zu hoch ist. Der so verwobene bzw. verflochtene Elektrolyt wird bei der allgemeinen Plattierung expandiert in der Form, wie er bei der thermischen Behandlung unter Vakuum oder atmosphärischem Druck (350 bis 400°C) nach der Filmbildung schäumt und erzeugt kugelförmige Blasen in dem Verbindungsfilm, wodurch, wie in Fig. 2b gemäß dem Vergleichsbeispiel gezeigt, Poren entstehen. Da die thermische Behandlung erfindungsgemäß bei hohem Druck durchgeführt wird, kann ein Teil des verwobenen Elektrolyten ohne Erzeugung von Blasen dispergiert werden (Fig. 2c).

Gemäß CVD können die feineren Körner mit relativ gleichmäßiger Korngröße ausgefällt werden. Bei CVD ist das Gas aus Kohlenwasserstoff und Wasser, welches infolge der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (Kupferhexafluoroacetylacetonit (das als Quelle verwendet wird)) oder das Trägergas Ar verwoben, aber die dadurch verursachte Erzeugung von Poren kann erfindungsgemäß unterdrückt werden.

Es ist bekannt, daß das Diffusionsphänomen der Atome des Verbindungsfilms einen großen Einfluß insbesondere auf das Kristallkornwachstum besitzt. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß das Kristallkornwachstum ohne Porenbildung bei einem hohen Druck bei Bildung des Kupferverbindungsfilms durch Plattieren bei einer geringeren Temperatur als bei der Bildung durch allgemeines PVD bei gleichem Druck fortschreitet. Als Ergebnis der Untersuchung von Gefügen und Zusammensetzungen der beiden wurde ferner gefunden, daß der durch Plattieren gebildete Kupferverbindungsfilm nicht nur eine geringe Kristallkorngröße besitzt, sondern auch 2 bis 5 Gew.-% Wasserstoff enthält und das Vorhandensein von Wasserstoff das Diffusionsphänomen der Kupferatome fördert, was zu einem Kristallkornwachstum bei einer niedrigen Temperatur führt. Auf dieser Grundlage wurde die Zugabe von Wasserstoff zu dem durch PVD gebildeten Kupferverbindungsfilm versucht. Folglich wurde bestätigt, daß das Kristallkornwachstum und die Füllung bei einer geringen Temperatur von 300 bis 350°C selbst bei einem Druck von etwa 100 MPa durchgeführt werden kann. Zur Zugabe von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffofen (Temperatur: 100 bis 300°C) bei im wesentlichen atmosphärischem Druck verwendet, aber weitere Verfahren wie Injektion von Wasserstoffionen, Behandlung in Wasserstoffplasmaatmosphäre und bei druckreduzierter Atmosphäre oder dergleichen können ohne Einschränkung verwendet werden, wenn die Zugabe von Wasserstoff möglich ist. Jedoch ist bei Kombination mit einem organischen Isolierfilm mit geringer dielektrischer Konstante ein Verfahren empfehlenswert, bei dem Wasserstoff bei der geringstmöglichen Temperatur zugegeben werden kann, da der organische Isolierfilm selbst die thermische Zersetzungsreaktion durch Wasserstoffzugabe verursacht, wenn die Temperatur auf 300°C oder mehr erhöht wird.

Wenn die Öffnungsteile des Lochs oder der Nut nicht perfekt blockiert sind, wird andererseits lediglich das Diffusionsphänomen zur Füllung des Lochs oder der Nut mit dem Material des Kupferverbindungsfilms eingesetzt. In diesem Fall wird der Füllzustand der Formhöhlung durch das Diffusionsphänomen gemäß der Art der auf dem unteren Teil vorgesehenen Sperrschicht oder durch die Art der Anhaftung der Impfschicht geändert und die Struktur, die insbesondere in einem derartigen Zustand aufgebracht werden kann, wird als doppelte Damascen-Struktur bezeichnet, wobei Löcher an einigen Stellen des unteren Teils der Nut gebildet werden. Beispiele der doppelten Damascen-Struktur sind typischerweise in Fig. 3 gezeigt.

Gemäß einem Beispiel der sogenannten Damascen-Struktur in Fig. 3 haftet eine Sperrschicht 2B an der inneren Oberfläche eines Lochteils 2A und eines Nutteils 2C, eine feine und genaue Kupferimpfschicht 2D wird durch CVD gebildet, wobei Kupfer durch Plattierung nach weiterer Ausfällung von relativ feinen Kupferkristallkörnern mittels CVD fest anhaftet. In einem weiteren Beispiel der Damascen-Struktur gemäß Fig. 3 haftet die Sperrschicht 2B an den inneren Oberflächen des Lochteils 2A und des Nutteils 2C und feine Kupferkörner werden bei einer geringen Temperatur mit PVD ausgefällt. In beiden Fällen wird eine Pore 3A leicht unterhalb des Teils gebildet, an dem das Lochteil 2A in eine Nut 2C übergeführt wird und eine nach oben geöffnete Nut 3B bleibt unverändert bestehen.

Wenn der gesamte Körper des Substrats 1 mit dem Kupferverbindungsfilm 3 in einem derartigen Zustand bei atmosphärischem Druck (Vergleichsbeispiel) erhitzt wird (350 bis 450°C), wachsen feine Kristallkörner. Zu diesem Zeitpunkt haftet der Teil A mit geringem Platz und bindet unter Erzeugung einer Formhöhlung 4B darunter. Die Pore 3A in dem unteren Teil verbleibt unverändert oder in Form einer leicht größeren Pore 4C (unter Bezugnahme auf Fig. 3b).

Wenn die thermische Behandlung (350 bis 450°C) andererseits in einer Atmosphäre mit hoher Temperatur und hohem Druck durchgeführt wird, werden die in dem Lochteil verbliebenen Poren zerquetscht und durch Wachstum der Kristallkörner und durch den Druck entfernt, da sich die Poren in geschlossenem Zustand befinden. In der oberen Nut 3B wachsen die Körner in Form von großen Kristallkörnern, die kleine Kristallkörner absorbieren. Zu diesem Zeitpunkt treffen auf die dem Gas mit hohem Druck ausgesetzte Oberfläche der Kristallkörner in starkem Maße unter hohem Druck stehende Gasatome des Druckmediums auf und folglich wird die Oberflächendiffusion um das 30- bis 50fache gefördert und die Körner verbinden sich unter Minimierung der Oberfläche. Folglich wird der nach oben geöffnete Teil schließlich nach oben gedrückt und geglättet. So werden die kleineren Poren zerquetscht und die obere Öffnung durch das sogenannte Hochdruck-Rückfluß-Phänomen infolge der Förderung des Oberflächendifusionsphänomens geglättet und wieder zu einem porenfreien Verbindungsfilm rückgebildet. Wie aus Fig. 3c ersichtlich ist, werden die abschließenden Kristallkörner durch Förderung des Diffusionsphänomens bei hohem Druck erfindungsgemäß groß und der elektrische Widerstand wird minimiert, so daß ein zufriedenstellendes Gefüge als Verbindungsfilm verwirklicht werden kann.

Die verbliebenen Poren können durch thermische Behandlung in einer Gasatmosphäre unter hohem Druck nach der thermischen Behandlung bei atmosphärischem Druck reduziert werden. In diesem Fall wurden die Kristallkörner aus Kupfer, die das Verbindungsmaterial darstellen, bereits größer und die Poren liegen oft in einem Zustand vor, in dem sie in einen größeren Einkristall aufgenommen sind. Zur Beseitigung derartiger Poren ist es erforderlich, den Druck auf Hochdruck von 150 MPa oder mehr einzustellen, wie es vorstehend beschrieben wurde, oder ferner die Temperatur zu

erhöhen. Ein derartiger Hochdruck erfordert eine Anlage mit großem Maßstab und eine derartige Temperaturerhöhung verursacht die Verschlechterung des Isolierfilmmaterials, das auf einem ULSI gebildet ist. Daher ist die praktische Einsetzbarkeit schwierig. In den letzten Jahren war insbesondere der Spannungsabfall eines Signals durch Erhöhung des elektrischen Widerstands der Leitungsdrähte und der Anstieg der Flußkapazität des Isolierfilms problematisch und man

verwand zunehmend Bemühungen auf einen Isolierfilm mit geringer dielektrischer Konstante. Da die Wärmebeständigkeit vieler derartiger Isolierfilme mit geringer dielektrischer Konstante mit etwa 400°C gering ist, ist die Behandlung bei der geringstmöglichen Temperatur gewünscht und die Behandlung bei hoher Temperatur ist fraglich.

Ferner verursacht die Ausführung zweier thermischer Behandlungen bei Atmosphärendruck und hohem Druck natürlich einen Anstieg der Verfahrensschritte und der Herstellungskosten und vorzugsweise wird die Anzahl der Verfahrensschritte hinsichtlich der Anwendung auf die industrielle Produktion reduziert.

Bei Anwendung der Erfindung ist ferner das Material oder das Bildungsverfahren der Sperrschicht und eine ferner darauf aufgebrachte Impfschicht 2D beim Plattieren extrem wichtig. Insbesondere hat die Affinität zu Kupfer einen großen Einfluß auf die Verringerung des Widerstands gegenüber plastischer Verformung bei der Druckfüllung oder auf die Förderung der Wanderung (Migration) von Kupferatomen zu den unten liegenden Teilen des Lochs 2A und des Nutteils 2C durch Diffusion. Idealerweise sind solche Materialien, die nicht mit Kupfer reagieren können und eine hohe Affinität zu Kupfer aufweisen bevorzugt, aber tatsächlich können geeignete Materialien nicht leicht herausgefunden werden. Von derartigen Materialien sind insbesondere TiN, TaN und NbN empfohlen. Da beim Plattieren vorzugsweise die Kupferphase einschließlich des inneren Teils des Lochs oder der Nut schließlich in Richtung (111) zur Substratoberfläche in Bezug auf die Impfschicht ausgerichtet ist, ist hinsichtlich der Reduktion des elektrischen Widerstands und der Beständigkeit gegenüber Elektromigration die Verwendung von Sputtern empfohlen, das die Bildung einer derartig selektiv orientierten Impfschicht erleichtert.

Wenn die Verwebung des Elektrolyten beim Plattieren beträchtlich wird, kann eine thermische Behandlung in einer Gasatmosphäre unter hohem Druck nach Durchführung einer Trocknungsbehandlung unter Vakuum oder atmosphärischem Druck bei einer Temperatur von 150°C oder weniger zweckmäßig sein, wobei das Kristallkornwachstum nach dem Plattieren nicht so stark auftritt und wenigstens die Feuchtigkeit verdampft werden kann.

Als Bildungsverfahren für die Sperrschicht sind PVD, bspw. Sputtern und CVD unter Einsatz einer chemischen Reaktion bekannt. Wenn der Lochdurchmesser mit 0,2 µm oder weniger gering ist, ist CVD zur gleichmäßigen Bildung der gesamten Fläche einschließlich der Seitenwand des Lochs mit einer notwendigen und ausreichenden Dicke vorteilhaft. In diesem Fall ist es jedoch nötig, die Ausfällungsgeschwindigkeit durch Verdünnen eines das Ausgangsmaterial bildenden Gases zu steuern, bspw. $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$ oder N_2 mit einem sogenannten Trägergas wie Ar. Es besteht die Befürchtung, daß ein Ablösen verursacht wird, wenn die Haftung der Sperrschicht an der Isolierschicht unzureichend ist und das Extrusionsphänomen beim Füllen des Kupfer-Verbindungsfilms durch das Hochdruckgas in dem Nachbehandlungsverfahren vorherrscht. Die unzureichende Haftung wird durch HCl verursacht, das durch thermische Zersetzung erzeugt wird und in den Sperrfilm oder den gröberen Film aufgenommen wird. In einem solchen Fall kann die Verbesserung der Dichte des Sperrfilms selbst und die Verbesserung der Haftung an dem Isolierfilm durch eine Druckbehandlung mit einem Hochdruckgas bei einer hohen Temperatur vor der Bildung des Kupfer-Verbindungsfilms verwirklicht werden. Die gleiche Temperatur wie in der Hochdruckbehandlung des Kupfer-Verbindungsfilms in dem Nachbehandlungsverfahren ist für diese Behandlung ausreichend.

Die folgenden sind typische Bedingungen der thermischen Behandlung in einer Gasatmosphäre unter hohem Druck und in dem atmosphärischen Gas wie es vorstehend erläutert wurde.

Als eingesetztes Gas ist ein Inertgas wie Ar oder Stickstoff oder ein Mischgas aus diesen empfohlen. Im Grunde kann jedes Gas ohne besondere Einschränkung verwendet werden, wenn es eine nichtoxidierende Atmosphäre oder eine solche, die die Qualität des Si-Substrats oder des Materials für den Verbindungsfilm nicht ändert, bilden kann. Je höher der Druck ist, um so wirksamer ist die Füllungsweise und die Förderung der Oberflächendiffusion. Jedoch ist ein vorstehend beschriebener höherer Druck hinsichtlich der Ökonomie nicht bevorzugt, da die Vorrichtung komplizierter oder teurer wird und die Menge des eingesetzten Gases größer wird. Der erfindungsgemäße Effekt kann mit einem Druck von 30 MPa oder mehr auftreten. Hinsichtlich des Vorrichtungspreises ist ein Druck von 200 MPa oder weniger und vorzugsweise von 120 MPa oder weniger empfohlen. Obwohl die Temperatur der thermischen Behandlung vom Druck abhängt und die Wirkung selbst bei einer geringen Temperatur bereitgestellt werden kann, wenn der Druck erhöht wird, ist eine Temperatur von 350 bis 470°C innerhalb des vorstehenden Druckbereichs und 300 bis 380°C in Kombination mit der Wasserstoffzugabe empfohlen.

Beispiele

Einige Beispiele der Erfindung werden im Vergleich mit einigen Vergleichsbeispielen unter Bezugnahme auf Tabelle 1 beschrieben.

Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von Untersuchungen bei der Herstellung eines Verbindungsfilms durch Bildung des Verbindungsfilms auf einem Kontaktloch oder einer Verbindungsnut mit Damascen, das auf einem Si-Wafer mit 200 mm Durchmesser unter Verwendung von Cu und einer Cu-Legierung als Material des Verbindungsfilms gebildet wurde und danach wurde eine Druckfüllbehandlung unter Verwendung einer Gasatmosphäre unter hohem Druck durchgeführt. In der Tabelle zeigt LV (Längenverhältnis) das Verhältnis von Tiefe zu Durchmesser des Kontaktlochs. Bei den Bemerkungen in der Spalte der Füllergebnisse zeigt ⊙, daß die Kontaktlöcher perfekt mit dem Material des Verbindungsfilms ohne Zurückbleiben von Poren gefüllt waren, x zeigt, daß die Poren verblieben und Δ zeigt, daß ein Teil der Kontaktlöcher überhaupt nicht gefüllt war oder die Füllung nicht perfekt für ein spezielles Kontaktloch durchgeführt wurde und Poren in dessen inneren Teil verblieben, so daß dieser Zustand für die Herstellung im Hinblick auf die Zuverlässigkeit nicht verwendbar war.

Die Elektroplattierung und Plasma-CVD (Ar-Träger) unter Verwendung von $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ als Quelle wurden für die Filmbildung verwendet und die Kombination beider wurde für einen Teil der Filmbildung eingesetzt. Als Gas in der

Druckfüllung wurde Argon und Stickstoff (Beispiel 5), das bei dieser Art von Behandlung eingesetzt wurde, verwendet. Als Vorrichtung wurde eine isotrope Heißpressvorrichtung (HIP) mit einem Höchstdruck von 200 MPa und einer höchsten Behandlungstemperatur von 1.000°C verwendet.

In Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1-A bis 1-C wurde eine TiN-Sperrschicht in der Größenordnung von 5 bis 10 nm auf einem Si-Wafer mit einem Kontaktloch mit einem Durchmesser von 0,25 µm und einem LV = 4 darauf gebildet. Ein reiner Kupfer-Verbindungsfilm wurde mit einer Dicke von 0,9 µm durch Elektroplattierung gebildet und dann thermisch behandelt. Der Korndurchmesser des Kupfer-Verbindungsfilms war weniger als 0,1 µm und das Gefüge zeigte insbesondere eine Vielzahl von feinen Körnern mit 20 bis 30 µm. Der Druck bei der thermischen Behandlung wurde auf 100 MPa durch Argon in Beispiel 1, auf Atmosphärendruck in Vergleichsbeispiel 1-A und 1-B und auf eine Ar-Gasatmosphäre unter Hochdruck (Druck: 170 MPa) nach der thermischen Behandlung mit Atmosphärendruck in Vergleichsbeispiel 1-C eingestellt. In Vergleichsbeispiel 1-B wurde der Zeitraum der thermischen Behandlung unter Atmosphärendruck auf 60 Minuten (1 Std.) ausgedehnt, um das Wachstum der Kristallkörner zu fördern. In Beispiel 1 konnten die Löcher mit Cu ohne Erzeugung von Poren gefüllt werden. Das Kupfergefüge in dem druckgefüllten Loch und das Gefüge des Films auf der Oberfläche besteht aus einer Gesamtheit von Kristallen mit Korngrößen von 0,5 bis 2 µm oder einem Polykristall. Folglich war der elektrische Widerstand leicht erhöht. In den Vergleichsbeispielen 1-A und 1-B lagen Gefüge vor, wie sie in Fig. 1(b) gezeigt sind. Die Poren waren hauptsächlich in der Nähe des unteren Teils in den meisten Löchern enthalten, obwohl die Kristallkorngröße des Vergleichsbeispiels 1-B leicht größer war als die von Vergleichsbeispiel 1-A. In Vergleichsbeispiel 1-C, in dem der Verbindungsfilm mit dem gleichen Gefüge wie in Vergleichsbeispiel 1-A der Druckfüllbehandlung in einer Gasatmosphäre unter hohem Druck ausgesetzt wurde, war die Befüllung der Löcher trotz eines relativ hohen Drucks von 170 MPa unzureichend, obwohl die Löcher teilweise gefüllt waren.

In Vergleichsbeispiel 1-D war die Stromdichte beim Plattieren reduziert und es wuchsen große Kristallkörner (mittlere Korngröße: 0,15 µm oder mehr) während eines langen Zeitraums gefolgt vom Glühen (Tempern) bei 100 MPa und 400°C. In diesem Fall wurde die Erzeugung von großen Kristallkörnern in der Nähe des Locheinlasses in einigen Löchern zum Zeitpunkt des Plattierendes beobachtet und folglich konnte eine ausreichende Befüllung selbst durch Glühen unter Hochdruck nicht erreicht werden.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 zeigen die Anwendung auf eine Nut mit einer Breite von 0,25 µm und einer Tiefe von 0,25 µm. In Beispiel 2, in dem die thermische Behandlung in einer Gasatmosphäre unter Hochdruck nach der Filmbildung durchgeführt wurde, war der Nutteil mit Kupfer durch den sogenannten Hochdruckrückfluß perfekt gefüllt und die Ebenheit der Oberfläche war extrem zufriedenstellend. In Vergleichsbeispiel 2, in dem die thermische Behandlung unter Atmosphärendruck durchgeführt wurde, verbreiterte sich die nach oben gerichtete Öffnung und 30% der Nuten waren unvollständig gefüllt.

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3 zeigen Anwendungen auf ein Kontaktloch und eine Verbindungsnut durch eine Verbindungsmaßnahme mit der sogenannten doppelten Damascen-Struktur. In diesem Fall betrug der Lochdurchmesser des in dem unteren Teil der Nut gebildeten Kontaktlochs 0,25 µm und die Tiefe des Lochteils betrug 0,7 µm. Der Kupfer-Verbindungsfilm wurde mit einem Zweischritt-Filmbildungsverfahren aufgebracht oder durch Bildung einer feinen Kupferschicht auf den unteren Teilen des Lochs und der Nut mittels CVD (wodurch die Filmbildungsgeschwindigkeit nach Bildung der Impfschicht weiter erhöht wurde) und anschließende Bildung des Verbindungsfilms durch Elektroplattierung mit leicht größerer Dicke (2 µm).

In Beispiel 3 wurde bestätigt, daß das Füllverfahren selbst bei einer derartig komplizierten Struktur zufriedenstellend war. In Vergleichsbeispiel 3 verblieb ein Teil der Kontaktlöcher in überhaupt nicht gefülltem Zustand.

In Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 wurde die Filmbildung mit CVD auf ein tiefes Loch mit einem Lochdurchmesser von 0,15 µm und einer Tiefe von 1 µm angewandt und die thermische Behandlung wurde in einer Gasatmosphäre unter Hochdruck und bei Atmosphärendruck durchgeführt. In Beispiel 4 waren die Kontaktlöcher perfekt gefüllt, während die Befüllung in Vergleichsbeispiel 4 nicht erreicht werden konnte.

In Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5, in denen die Erfindung auf eine feine Verbindungsfilmstruktur mit doppelter Damascen-Struktur mit einem Kontaktloch von 0,15 µm Durchmesser und einer Nutbreite von 0,25 µm angewandt wurde, wurde die thermische Behandlung in einer N₂-Gasatmosphäre unter Hochdruck von 100 MPa gemäß dem Beispiel 5 und unter Atmosphärendruck gemäß dem Vergleichsbeispiel 5 durchgeführt, nachdem der Kupfer-Verbindungsfilm durch Plattieren gebildet wurde. Für derartig feine Löcher wurde gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 5 eine im wesentlichen perfekte Befüllung realisiert während die Befüllung gemäß Vergleichsbeispiel 5 kaum erreicht wurde.

In Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6 wurde ein etwa 1 Gew.-% Sn enthaltender Film auf einem Substrat gebildet, das Durchtrittslöcher mit einem Porendurchmesser von 0,18 µm aufwies, indem die Kombination von Kupferplattierung und Zinnplattierung angewandt wurde und dann wurde dieser bei 250°C in einer Gasatmosphäre unter hohem Druck und bei Atmosphärendruck gegläht. Der elektrische Widerstand war in beiden Beispielen leicht erhöht, da ein Legierungsfilm mit dieser thermischen Behandlung gebildet wurde. Die Befüllung war im Vergleichsbeispiel 6 unzureichend, in dem das Glühen unter Atmosphärendruck durchgeführt wurde, gegenüber der perfekten Befüllung in Beispiel 6 der Erfindung.

Durch Anwendung der Erfindung wurde in Beispiel 1 durch die perfekte Befüllung, die sich über die gesamte vordere Oberfläche des Substrats erstreckte, eine Ausbeute von 95% oder mehr sichergestellt. Im Vergleich zu einer Ausbeute von weniger als 40% in Vergleichsbeispiel 1-A und etwa 50% in Vergleichsbeispiel 1-B wurde bewiesen, daß eine hohe Ausbeute erfindungsgemäß verwirklicht werden kann. Dies zeigt, daß die Erfindung eine äußerst vielversprechende Technik hinsichtlich der Qualitätssicherung in Kombination mit einer beträchtlichen Kostenverringerung bei der industriellen Produktion darstellt.

Ferner werden einige weitere erfindungsgemäßen Beispiele im Vergleich zu einigen weiteren Vergleichsbeispielen unter Bezugnahme auf Tabelle 2 beschrieben.

Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse von Untersuchungen bei der Herstellung eines Verbindungsfilms durch Bilden des Verbindungsfilms auf einem Kontaktloch oder einer Verbindungsnut mit dem auf einem Si-Wafer mit einem Durchmesser von 200 mm gebildeten Damascen unter Verwendung von Cu oder einer Cu-Legierung als Material des Verbindungsfilms und danach wurde eine Pressfüllbehandlung unter Verwendung einer Gasatmosphäre mit Hochdruck durchgeführt.

In der Tabelle zeigt LV (Längenverhältnis) das Verhältnis von Tiefe zu Lochdurchmesser des Kontaktlochs. Bei den Bemerkungen in der Spalte der Füllungsergebnisse zeigt ©, daß die Kontaktlöcher perfekt mit dem Material des Verbindungsfilms gefüllt waren ohne Poren zu hinterlassen, X zeigt, daß Poren verblieben und Δ zeigt, daß ein Teil der Kontaktlöcher überhaupt nicht gefüllt war oder die Befüllung eines speziellen Kontaktlochs nicht perfekt durchgeführt wurde, wobei Poren in dessen inneren Teil verblieben, so daß dieser Zustand für die Herstellung im Hinblick auf die Zuverlässigkeit nicht verwendbar ist.

Es wurde ein Sputtersystem für die Befüllung verwendet und als Druckfüllbehandlungsvorrichtung wurde ein HIP-System mit einem Höchstdruck von 200 MPa und einer höchsten Behandlungstemperatur von 1.000°C eingesetzt. Als Gas bei der Druckfüllung wurde im allgemeinen Argon in dieser Art von Behandlungen eingesetzt. Die Wasserstoffzugabebehandlung nach der Abscheidung des Sputterfilms wurde durchgeführt, indem man den Wafer in einer reinen Wasserstoffatmosphäre 5 Stunden lang bei 1 atm und 100°C stehenließ. Die Wasserstoffmenge betrug etwa 4 Gew.-%.

In Beispiel 7 und Vergleichsbeispielen 7-A bis 7-D wurde eine TiN-Sperrschicht auf einen Si-Wafer aufgebracht, der ein Kontaktloch mit einem Durchmesser von 0,25 µm und einem LV = 4 aufwies, wobei die Schicht in der Größenordnung von 5 bis 10 nm auf dem Seitenwandteil des Lochs gebildet wurde und ein Kupfer-Verbindungsfilm wurde mit einer Dicke von etwa 1 µm durch ein Sputterverfahren gefolgt von der Behandlung gebildet. Der Korndurchmesser des Kupfer-Verbindungsfilms betrug 0,1 µm oder weniger und das Gefüge wies insbesondere eine Vielzahl von feinen Körnern von 20 bis 30 nm oder weniger auf. Der Druck bei der thermischen Behandlung wurde auf 100 MPa durch Argon in Beispiel 1 und auf 100 oder 200 MPa in den Vergleichsbeispielen 7-A bis 7-B eingestellt. In Beispiel 7 konnten die Löcher mit Cu ohne Erzeugung von Poren gefüllt werden. Das Gefüge des kupferbefüllten Loches und das Gefüge des Films auf der Oberfläche war im wesentlichen im monokristallinen Zustand, wenn es um den Teil des Lochs herum beobachtet wurde, wo die Korngröße auf 1 bis 3 µm angewachsen war. Folglich war der elektrische Widerstandswert leicht erhöht. In Vergleichsbeispiel 7-A, in dem lediglich die Filmabscheidungstemperatur beim Sputtern höher als in Beispiel 7 eingestellt wurde, war die Kristallkorngröße des Kupfer-Verbindungsfilms nach der Filmabscheidung durch Sputtern beträchtlich bis auf 0,3 bis 0,7 µm angewachsen und in dem unteren Teil war kein Loch gefüllt, selbst wenn eine Hochdruckbehandlung bei den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt wurde.

In Vergleichsbeispiel 7-B, in dem die gleiche Probe wie in Vergleichsbeispiel 7-A verwendet wurde und sowohl die Temperatur als auch der Druck bei der Hochdruckbehandlung erhöht wurden, konnte die perfekte Befüllung selbst bei der Bedingung von 200 MPa und 425°C nicht erreicht werden, da die Kupferkristallkörner bereits angewachsen waren. In Vergleichsbeispiel 7-C wurde die gleiche Probe wie in Vergleichsbeispiel 7-B verwendet und die Haltezeit wurde auf 60 Minuten bei dem gleichen Druck und der gleichen Temperatur in der Hochdruckbehandlung ausgedehnt. Die Befüllung war unvollständig, unabhängig davon, ob der Zeitraum zur ausreichenden Förderung der Diffusion ausgedehnt wurde oder nicht. In Vergleichsbeispiel 7-D wurde die thermische Behandlung nicht unter Hochdruck, sondern unter Atmosphärendruck bei der gleichen Temperatur und für die gleiche Zeit durchgeführt, nachdem der Kupfer-Verbindungsfilm durch Sputtern bei Raumtemperatur auf gleiche Weise wie in Beispiel 7 gebildet wurde. Die Befüllung der Löcher wurde nicht erreicht, obwohl die Kristallkorngröße des Kupfer-Verbindungsfilms nach dieser thermischen Behandlung auf 0,3 bis 1 µm angewachsen war.

Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 8 zeigen Anwendungen auf ein Kontaktloch und eine Verbindungsnut durch eine Verbindungsmaßnahme mit der sogenannten doppelten Damascen-Struktur. Der Lochdurchmesser des Kontaktlochs, das auf der unteren Oberfläche der Nut gebildet wurde, betrug 0,25 µm und die Tiefe betrug 0,5 µm. Der Kupfer-Verbindungsfilm wurde leicht dicker (2 µm) durch Sputtern bei Raumtemperatur gebildet.

In Beispiel 8 wurde bestätigt, daß selbst eine derartig komplizierte Struktur gefüllt werden konnte. In Vergleichsbeispiel 8 verblieb ein Teil der Kontaktlöcher in überhaupt nicht gefülltem Zustand.

In Beispiel 9 und Vergleichsbeispielen 9-A und 9-B wurde eine TiN-Sperrschicht mit CVD auf einem tiefen Loch mit einem Lochdurchmesser von 0,15 µm und einer Tiefe von 1 µm gebildet, eine Hochdruckbehandlung mit 350°C und 100 MPa wurde durchgeführt und danach wurde ein Kupfer-Verbindungsfilm mit einer Dicke von etwa 0,9 µm durch Sputtern gebildet und thermisch in einer Gasatmosphäre unter Hochdruck und unter Atmosphärendruck behandelt. Die Temperatur beim Sputtern wurde auf 300°C in Vergleichsbeispiel 9-A und auf Raumtemperatur in Vergleichsbeispiel 9-B eingestellt, wobei keine Hochdruckbehandlung nach der Bildung der TiN-Sperrschicht durchgeführt wurde. In Beispiel 9 waren die Kontaktlöcher perfekt gefüllt und die TiN-Sperrschicht haftete fest an der Isolierschicht und die Sperreigenschaften des Sperrmaterials nach der Filmbildung waren hervorragend. Andererseits konnte die Befüllung selbst in Vergleichsbeispiel 9-A nicht erreicht werden. Ferner wurde in Vergleichsbeispiel 9-B die Befüllung erreicht, aber das Problem des Ablösens des Verbindungsfilms in dem Teil der Sperrschicht wurde in einer Probe mit einem Abtastelektrenmikroskop (SEM) beobachtet. Es zeigte sich, daß der Sperrfilm sich beim Füllen durch die Hochdruckbehandlung ablöste oder beschädigt wurde und die Sperreigenschaften schlecht waren.

In Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel 10 wurde die Wirkung der Wasserstoffzugabe gemäß der Erfindung zu einer feinen Verbindungsfilmstruktur mit der doppelten Damascen-Struktur mit einem Kontaktloch mit 0,15 µm Durchmesser und einer Nutbreite von 0,4 µm im Vergleich untersucht. In Beispiel 10, in dem die Wasserstoffzugabe durchgeführt wurde, wurde bestätigt, daß die Befüllung und das Kristallkornwachstum bei 100 MPa und einer geringen Temperatur von 300°C durchgeführt werden konnten. Andererseits konnte ohne Zugabe von Wasserstoff lediglich etwa die halbe Anzahl bei der gleichen Temperatur- und der gleichen Druckbedingung wie in Beispiel 10 gefüllt werden.

Aus den vorstehenden Untersuchungen wurde vollständig klar, daß die ausreichende Befüllung des Lochs oder der Nut mit einem Kupfer-Verbindungsfilm durch eine Gasbehandlung bei Hochdruck in großem Maße abhängt von der Größe der den Kupfer-Verbindungsfilm bildenden Kristallkörner nach Sputtern gegenüber dem Durchmesser des Lochs und daß die Gegenwart von Wasserstoff in dem Kupfer-Verbindungsfilm einen beträchtlichen Einfluß besitzt. Es wurde nämlich bestätigt, daß es im wesentlichen wichtig ist, zunächst die Temperatur des Halbleitersubstrats in dem Sputterverfahren als Sputterbedingung gering zu halten, um die Kristallkörner, die den Kupferverbindungsfilm bilden, unmittelbar nach der Filmabscheidung so fein wie möglich zu machen und es ist ferner wichtig, dem Kupfer-Verbindungsfilm Wasserstoff zuzugeben, um die Befüllung oder das Kristallkornwachstum zu fördern und die Behandlung bei einer ge-

ringeren Temperatur und einem geringeren Druck durchzuführen.

Durch Ausüben der Erfindung wurde gemäß Beispiel 7 durch die perfekte Befüllung, die sich über die gesamte Substratoberfläche erstreckte, eine Ausbeute von 95% oder mehr sichergestellt. Im Vergleich zu den Ausbeuten von weniger als 40% in den Vergleichsbeispielen 7-A und 7-B und etwa 50% in Vergleichsbeispiel 7-C wurde bewiesen, daß eine hohe Ausbeute erfindungsgemäß verwirklicht werden konnte. Dies zeigt, daß die Erfindung eine äußerst nützliche Technik im Hinblick auf die Qualitätssicherung in Kombination mit einer beträchtlichen Kostenreduktion bei der industriellen Produktion darstellt.

Erfindungsgemäß wurde bestätigt, wie es vorstehend beschrieben wurde, daß ein geringerer elektrischer Widerstand eines Verbindungsfilms, der ein ernsthaftes Problem bei der Herstellung eines ULSI-Halbleiters darstellt, dessen Verfeinerung und Vielschichtigkeit in Zukunft verstärkt vorangetrieben wird, gemäß der Erfindung erreicht werden kann und die Herstellung eines Verbindungsfilm einer Kupferlegierung, der zunehmend Aufmerksamkeit erregt, insbesondere hinsichtlich des geringeren elektrischen Widerstands und der EM-Beständigkeit entweder mit Plattierung, CVD oder PVD in Kombination mit einer Druckfülltechnik mit Gasdruck geschaffen werden kann, so daß die Ausbeuteverbesserung, die die Druckfüllbehandlung natürlicherweise mit sich bringt, ausgenützt werden kann. Bei der Herstellung des Verbindungsfilms mit einer Plattierungsvorrichtung zur Bildung eines Kupfer-Verbindungsfilms, deren Verbreitung in der Zukunft vorausgesagt wird, kann ein ULSI mit einem Verbindungsfilm einschließlich feinerer Löcher oder Nuten mit hoher Zuverlässigkeit und hoher Ausbeute verwirklicht werden und die Anwendung auf die industrielle Produktion kann stark vereinfacht und die Behandlungskosten verringert werden. So ist der Beitrag der Erfindung auf die zukünftige Entwicklung in der ULSI-Industrie in der Tat groß.

Tabelle 1

	Dimension d. Lochs oder d. Nut				Filmbildungsbedingungen			Film-material	Bedingungen bei der Hochdruckbehandlung			Behandlungsergebnis	gespeicherter natürlicher Widerstand ($\mu \Omega \text{cm}$)	Bemerkungen
	Lochdurchmesser (μm)	Nutbreite (μm)	Gesamtbreite (μm)	LV	Frequenz	Filmbildungsverfahren	Filmdicke (nm)		Druck (MPa)	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Zeit (min.)			
Bsp. 1	0,25	keine	1	4	1	Elektroplattierung	0,9	Cu(99,99%)	100	400	5	⊙	-1,8	1)
Bsp. 2	keiner	0,25	0,25	1	1	Elektroplattierung	0,6	Cu(99,99%)	100	450	5	⊙	-1,8	
Bsp. 3	0,25	0,4	0,7	2,8	2	CVD (Lochteil) Elektroplattierung (Nut)	1,5	Cu(99,99%)	70 (N ₂)	380	5	⊙	-1,8	
Bsp. 4	0,15	keine	1	6,7	1	CVD	1	Cu(99,99%)	100 (N ₂)	350	5	⊙	-1,9	
Bsp. 5	0,15	0,25	1	6,7	1	Elektroplattierung	1	Cu(99,99%)	100 (N ₂)	380	5	⊙	-1,8	
Bsp. 6	0,25	keine	1	4	1	Elektroplattierung	1	Cu-1%Zn	100	250	15	⊙	-20	
Vgl.-Bsp. 1-A	0,25	keine	1	4	1	Elektroplattierung	0,9	Cu(99,99%)	atm.	400	5	x		
Vgl.-Bsp. 1-B	0,25	keine	1	4	1	Elektroplattierung	0,9	Cu(99,99%)	atm.	400	60	x		
Vgl.-Bsp. 1-C	0,25	keine	1	4	1	Elektroplattierung	0,9	Cu(99,99%)	atm.	400	5	Δ	2,3	2)
Vgl.-Bsp. 1-D	0,25	keine	1	4	1	Elektroplattierung	0,9	Cu(99,99%)	atm.	400	5	x		3)
Vgl.-Bsp. 2	keiner	0,25	0,25	1	1	Elektroplattierung	0,6	Cu(99,99%)	atm.	450	5	x		
Vgl.-Bsp. 3	0,25	0,4	0,7	2,8	2	CVD (Lochteil) Elektroplattierung (Nut)	1,5	Cu(99,99%)	atm.	380	5	x		
Vgl.-Bsp. 4	0,15	keine	1	6,7	1	CVD	1,5	Cu(99,99%)	atm.	350	5	x		
Vgl.-Bsp. 5	0,15	0,25	1	6,7	1	Elektroplattierung	1	Cu(99,99%)	atm.	380	5	x		
Vgl.-Bsp. 6	0,25	keine	1	4	1	Elektroplattierung	1	Cu-1%Zn	atm.	250	15	x		

1) Es wurde bestätigt, daß sich der Fülleffekt über die gesamte Substratoberfläche erstreckte. Ausbeute 95% oder mehr; Korngröße 1 μm oder weniger

2) ausreichend gefüllter Zustand betrug etwa 50% ; 3) Korngröße nach Plattierung: 0,25 μm oder weniger

Tabelle 2

	Dimension d. Lochs oder d. Nut				Filmbildungsbedingungen durch Sputtern			H ₂ -Zugabe	Bedingungen bei der Hochdruckbehandlung			Behandlungsergebnis	gespeicherter natürlicher Widerstand (μΩcm)	Bemerkungen
	Lochdurchmesser (μm)	Nutbreite (μm)	Gesamtbreite (μm)	LV	Sperrschicht	Temperatur	Filmdicke (nm)		Druck (MPa)	Temperatur (°C)	Zeit (min.)			
Bsp. 7	0,25	keine	1	4	TiN(CVD)	RT	0,9	keine	100	380	5	⊙	-1,8	1)
Bsp. 8	0,25	0,4	0,7	2,8	TiN(CVD)	RT	1,5	keine	100	380	5	⊙	-1,8	
Bsp. 9	0,15	keine	1	6,7	Hochdruckbehandlung nach TiN-Filmbildung	0°C	1	keine	200	350	5	⊙	-1,8	
Bsp. 10	0,18	keine	1,2	6,7	TaN(CVD)	0°C	1	Zugabe	100	300	5	⊙	-1,8	
Vgl. -	0,25	keine	1	4	TiN(CVD)	300°C	0,9	keine	100	380	5	x		
Bsp. 7-A														
Vgl. -	0,25	keine	1	4	TiN(CVD)	300°C	0,9	keine	200	425	5	x		
Bsp. 7-B														
Vgl. -	0,25	keine	1	4	TiN(CVD)	300°C	0,9	keine	200	425	60	Δ	2,3	2)
Bsp. 7-C														
Vgl. -	0,25	keine	1	4	TiN(CVD)	RT	0,9	keine	atm. Druck	380	5	x		3)
Bsp. 7-D														
Vgl. -	0,25	0,4	0,7	2,8	TiN(CVD)	RT	1,5	keine	atm. Druck	350	5	x		4)
Bsp. 8														
Vgl. -	0,15	keine	1	6,7	TiN(CVD)	300°C	1,5	keine	200	350	5	x		5)
Bsp. 9-A														
Vgl. -	0,15	keine	1	6,7	TiN(CVD)	0°C	1,5	keine	200	350	5	x		6)
Bsp. 9-B														
Vgl. -	0,18	keine	1,2	6,7	TaN(CVD)	0°C	1	keine	100	300	5	x		
Bsp. 10														

1) Korngröße nach Sputtern: 0,1 μm oder weniger; Kristallkorngröße nach Hochdruckbehandlung: 1 - 3 μm; Es wurde der Fulleffekt über der gesamten Substratoberfläche bestätigt; Ausbeute 95% oder mehr

2) ausreichend gefüllter Zustand war etwa 50%

3) Korngröße nach Sputtern: 0,1 μm oder weniger; Kristallkorngröße nach atmosphärischem Glühen: 0,3 - 1 μm; Es wurde kein Fulleffekt beobachtet;

4) wie oben;

5) Füllen war unmöglich

6) Es wurde das Ablösen des Sperrfilms beobachtet, obwohl das Füllen im wesentlichen perfekt war. Der Verbindungsfilm wurde von der Isolierschicht in dem Sperrschichtteil bei Bildung einer SEM-Beobachtungsprobe abgelöst. Ausreichend gefüllter Zustand war etwa 50%

Patentansprüche

- Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms durch Bedecken der Oberfläche des Isolierfilms eines den Isolier-

film aufweisenden Substrats, die ein darin gebildetes Loch oder eine Nut aufweist, mit einem metallischen Material aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, wodurch der innere Teil des Lochs oder der Nut mit dem metallischen Material gefüllt wird, das die folgenden Schritte aufweist:

Ausfällen des metallischen Materials aus Kupfer oder der Kupferlegierung bestehend aus Kristallkörnern mittels Plattieren oder CVD in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche einer Sperrschicht auf dem Isolierfilm oder einer auf der Sperrschicht gebildeten Impfschicht und anschließend Erhitzen des gesamten Substratkörpers in einer Gasatmosphäre unter Hochdruck zur Fortführung des Kristallkornwachstums der Kristallkörner in dem metallischen Material während die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Substratoberfläche und der innere Teil des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des metallischen Materials bedeckt werden.

2. Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms durch Bedecken der Oberfläche des Isolierfilms eines den Isolierfilm aufweisenden Substrats, die ein darin gebildetes Loch oder eine Nut aufweist, mit einem metallischen Material aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, wodurch der innere Teil des Lochs oder der Nut mit dem metallischen Material gefüllt wird, das die folgenden Schritte aufweist:

Ausfällung des metallischen Materials aus Kupfer oder der Kupferlegierung, das aus Kristallkörnern besteht, durch PVD in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche einer Sperrschicht auf dem Isolierfilm oder einer auf der Sperrschicht gebildeten Impfschicht und anschließend Erhitzen des gesamten Substratkörpers in einer Gasatmosphäre unter Hochdruck zur Fortführung des Kristallkornwachstums der Kristallkörner in dem metallischen Material, wobei die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Substratoberfläche und der innere Teil des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des Metallmaterials bedeckt werden.

3. Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms durch Bedecken der Oberfläche des Isolierfilms eines einen Isolierfilm aufweisenden Substrats, welche darin ein Loch oder eine Nut gebildet hat, mit einem metallischen Material aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, wodurch der innere Teil des Lochs oder der Nut mit dem metallischen Material gefüllt wird, das die folgenden Schritte aufweist:

Bildung einer Sperrschicht auf dem Isolierfilm durch CVD oder PVD,

Einwirkenlassen einer Gasatmosphäre unter hoher Temperatur und hohem Druck auf das Substrat, um die Sperrschicht genau an den Isolierfilm anzupassen,

Ausfällen des metallischen Materials aus Kupfer oder der Kupferlegierung, das aus Kristallkörnern besteht, in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche der Sperrschicht auf dem Isolierfilm oder einer auf der Sperrschicht gebildeten Impfschicht mit Plattieren, CVD oder PVD und anschließend Erhitzen des gesamten Körpers in einer Gasatmosphäre unter Hochdruck zur Fortführung des Kristallkornwachstums der Kristallkörner in dem metallischen Material, während die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Substratoberfläche und der innere Teil des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des metallischen Materials bedeckt werden.

4. Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms durch Bedecken der Oberfläche des Isolierfilms eines einen Isolierfilm aufweisenden Substrats, in der ein Loch oder eine Nut gebildet ist, mit einem metallischen Material aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, wodurch der innere Teil des Lochs oder der Nut mit dem metallischen Material gefüllt wird, das die folgenden Schritte aufweist:

Bilden einer Sperrschicht auf dem Isolierfilm mit CVD oder PVD,

Einwirkenlassen einer Gasatmosphäre mit hoher Temperatur und hohem Druck auf das Substrat, um die Sperrschicht genau an den Isolierfilm anzupassen,

Ausfällen des metallischen Materials aus Kupfer oder der Kupferlegierung, das aus Kristallkörnern besteht, in dem inneren Teil des Lochs oder der Nut und auf der Oberfläche der Sperrschicht auf dem Isolierfilm oder einer auf der Sperrschicht gebildeten Impfschicht,

Erhitzen des gesamten Substratkörpers in einer Gasatmosphäre unter Hochdruck nach Zugabe von Wasserstoff zu dem Film des metallischen Materials zur Fortführung des Kristallkornwachstums der Kristallkörner in dem metallischen Material, wobei die Erzeugung von Poren unterdrückt wird, wodurch die gesamte Substratoberfläche und der innere Teil des Lochs oder der Nut mit einem im wesentlichen porenfreien Film des metallischen Materials bedeckt werden.

5. Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilms gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Impfschicht auf der Sperrschicht mit CVD oder Sputtern gebildet wird und die Kristallkörner des metallischen Materials auf der Oberfläche der Impfschicht durch Elektroplattieren ausgefällt werden.

6. Verfahren zur Bildung eines Verbindungsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das metallische Material aus feinen Kristallkörnern mit einer mittleren Kristallkorngröße von 0,1 µm oder weniger besteht.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG.1c

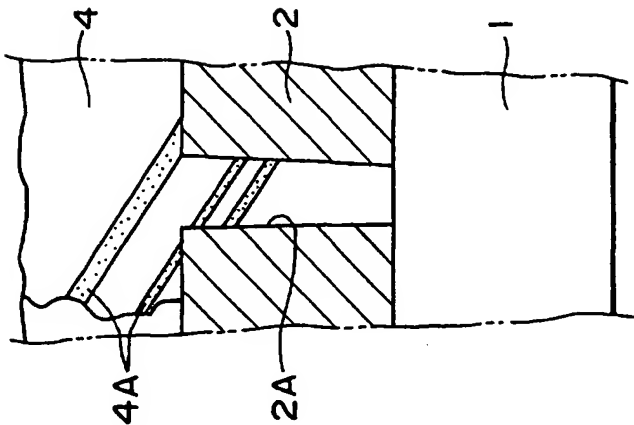


FIG.1b

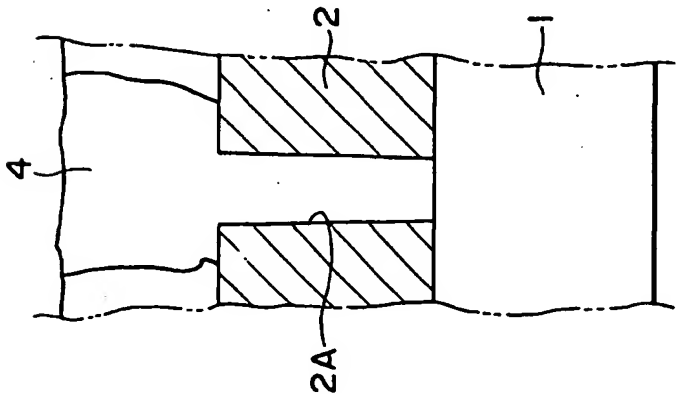


FIG.1a

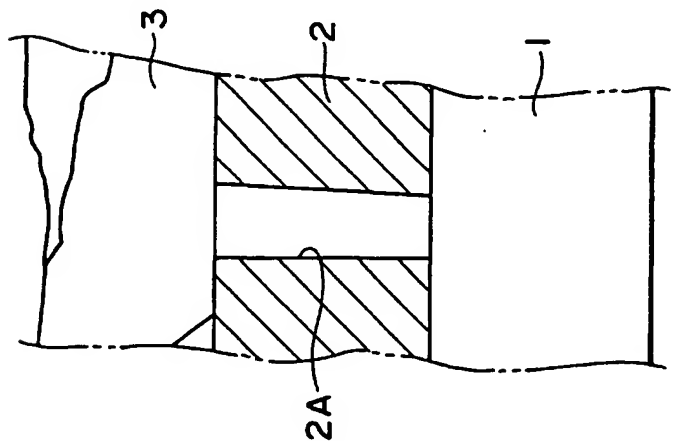


FIG. 2b

THERMISCHE BEHANDLUNG
BEI ATMOSPÄRENDRUCK
(VERGLEICHBEISPIEL)

FIG. 2a

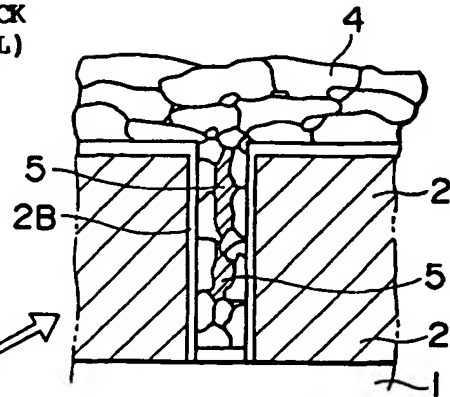
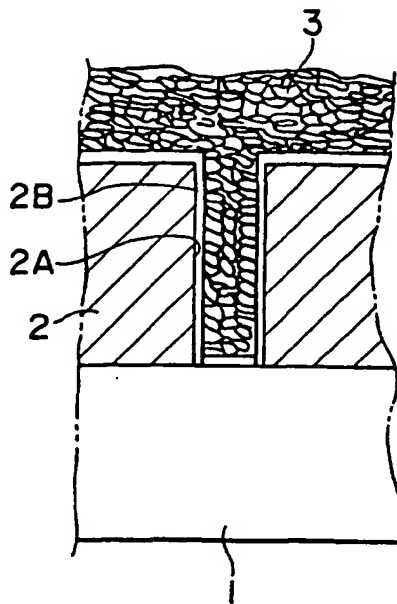


FIG. 2c

HOCHDRUCK-
GASBEHANDLUNG
(ERFINDUNG)

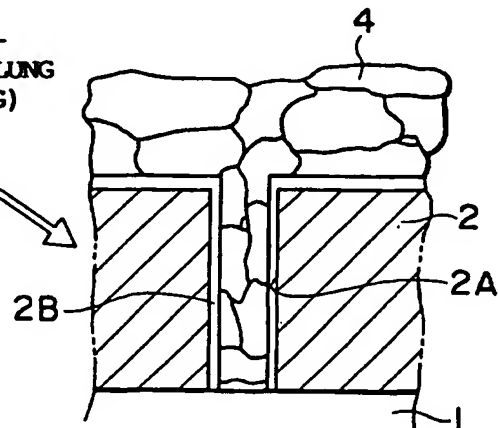


FIG. 3 b

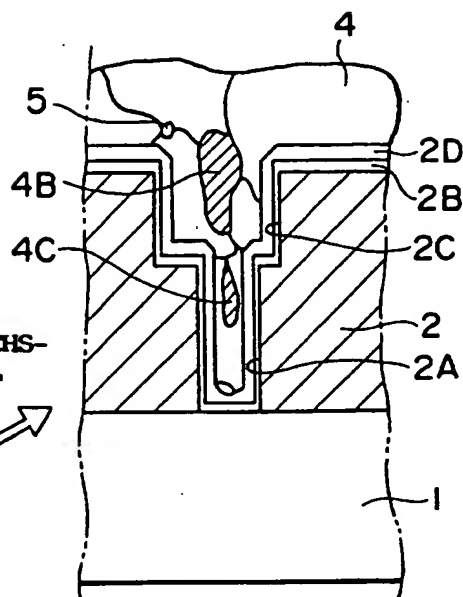


FIG. 3c

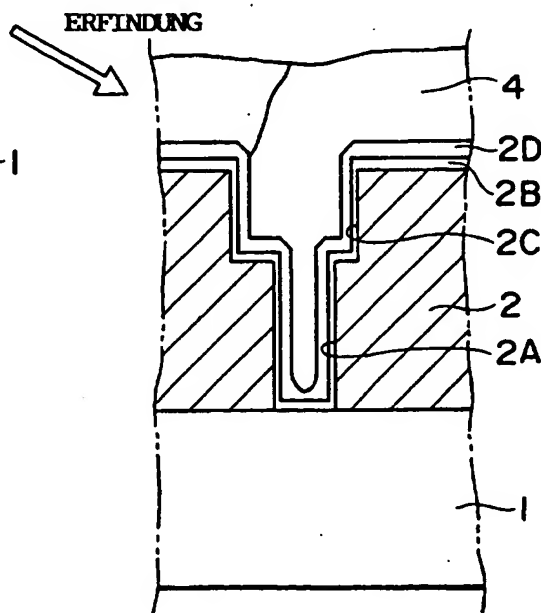


FIG. 3a

